MIKROCHIMICA ACTA

ORGAN FÜR REINE UND ANGEWANDTE MIKROCHEMIE

UNTER MITWIRKUNG VON

E. ABDERHALDEN-HALLE • E. ABEL-WIEN • F. ALTEN-BERLIN • S. AUGUSTI-SALERNO • A. J. BAILEY-ST. PAUL • R. BERG-KÖNIGSBERG • M. BERGMANN-NEW YORK • E. BEUTEL-WIEN • G. BLIX-UPSALA • J. H. DE BOER-EINDHOVEN • M. BOETIUS-DRESDEN • P. BOGDAN-JASSY • H. BORSOCK-PASADENA • E. R. CALEY-PRINCETON • N. D. COSTEANU-CERNAUTI • O. DAFERT-WIEN • P. W. DANCWORTT-HANNOVER • G. DENIGÈS-BORDEAUX • H. J. DEUTICKE-BONN • W. DIEMAIR-MÜNCHEN • Z. DISCHE-WIEN • E. DITTLER-WIEN • E. EEGRIWE-RIGA • R. EHRENBERG-GÖTTINGEN • E. EPSTEIN-WIEN • J. ERDÖS-BUDAPEST • H. V. EULER-STOCKHOLM • R. FABRE-PARIS • F. FALTIS-WIEN • A. FISCHER-KOPENHAGEN • H. FISCHER-BERLIN • C. H. FISKE-CAMBRIDGE-BOSTON • A. FRANKE-WIEN • CL. FROMAGEOT-LYON • L. FUCHS-WIEN • N. H. FURMAN-PRINCETON • M. FURTER-ZÜRICH • O. FÜRTH-WIEN • A. GLAZUNOV-PRIBRAM • E. GLEDITSCH-BLINDERN-OSLO • W. C. DE GRAAFF-UTRECHT • R. GRENGG-WIEN • PH. GROSS-ISTANBUL • L. HACKSPILL-PARIS • F. L. HAHN-QUITO • M. HAITINGER-WIEN • L. T. HALLET-ROCHESTER • F. HAUROWITZ-PRAG • PH. B. HAWK-NEW YORK • F. HECHT-WIEN • K. HÖFLER-WIEN • H. HOLTER-KOPENHAGEN • L. VAN ITALLIE-LEIDEN • H. JANSCH-WIEN • G. JOACHIMOGLOU-ATHEN • P. KARRER-ZÜRICH • A. KLEMENC-WIEN • J. KNOP-BRÜNN • A. S. KOMAROWSKY-ODESSA • P. KRUMHOLZ-WIEN • H. LEITMEYER-WIEN • K. LINDERSTRÖM-LANG-KOPENHAGEN • G. G. LONGINESCU-BUCURESTI • G. LUNDE-STAVANGER • G. E. F. LUNDELL-WASHINGTON • K. L. MALJAROFF-MOSKAU • H. MARK-WIEN • A. MARTINI-ROSARIO • A. MAYRHOFER-WIEN • J. MEYER-BRESLAU • G. V. MIKÓ-DEBRECEN • A. V. MURALT-BERN • K. NOSAKA-TOKIO • F. PANETH-LONDON • W. PAULI-WIEN • F. RAPPAPORT-WIEN • P. RÂY-CALCUTTA • L. ROSENTHALER-BERN • O. RUFF-BRESLAU • L. RUZICKA-ZÜRICH • K. SAKAGUCHI-TOKIO • E. B. SANDELL-MINNEAPOLIS • T. SASAKI-TOKIO • G. SCHENCK-HEIDELBERG • H. SCHMALFUSS-HAMBURG • A. SCHÖBERL-WÜRZBURG • E. SCHULEK-BUDAPEST • J. SCHWAIBOLD-MÜNCHEN • M. SHIOIRI-TOKIO • D. D. V. SLYKE-NEW YORK • S. P. L. SÖRENSEN-KOPENHAGEN • G. SPACU-CLUJ • E. SPÄTH-WIEN • L. W. STAPLES-OREGON • E. STARKENSTEIN-PRAG • A. J. STEENHAUER-LEIDEN • A. STOCK-BERLIN • N. STRAFFORD-MANCHESTER • R. STREBINGER-WIEN • L. v. SZEBELLÉDY-BUDAPEST • A. SZENT-GYÖRGYI-SZEGED • H. TAUBER-FLORENCE • TH. A. THOMSON-DUNEDIN • V. M. TRIKOJUS-SIDNEY • KW. F. TSENG-SHANGHAI • S. E. VEIBEL-KOPENHAGEN • F. VIEHBÖCK-WIEN • E. WALDSCHMIDT-LEITZ-PRAG • E. M. P. WIDMARK-LUND • J. H. YOE-VIRGINIA • F. ZARIBNICKY-WIEN • R. ZEYNEK-PRAG • C. ZENGHELIS-ATHEN

REDIGIERT VON

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · G. BERTRAND-PARIS · H. V. A. BRISCOE-LONDON · B. L. CLARKE-NEW YORK · H. EPPINGER-WIEN · F. FEIGL-WIEN · F. FISCHLER-MÜNCHEN · I. M. KOLTHOFF-MINNEAPOLIS · C. W. MASON-ITHACA · J. W. MATTHEWS-LONDON · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT · J. K. PARNAS-LEMBERG · R. WASICKY-WIEN · P. WENGER-GENF · H. H. WILLARD-MICHIGAN · H. ZANGGER-ZÜRICH

ORGAN DER

ÖSTERREICHISCHEN MIKROCHEMISCHEN GESELLSCHAFT
UND DES MICROCHEMICAL CLUB (GREAT BRITAIN)

BAND I, VIERTES HEFT

MIT 4 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 30. AUGUST 1937)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN WIEN · 1937

Mikrochim. Acta

Die

Mikrochimica Acta

erscheinen zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Je 3—4 Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt RM 36.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. Abhandlungen polemischen Inhalts werden nur dann zugelassen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten. Die Entscheidung über die Aufnahme steht allein der Schriftleitung zu.

Manuskriptsendungen werden erbeten an die

Schriftleitung der „Mikrochimica Acta"
Wien IX, Währingerstraße 25.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten einen Unkostenersatz von S 40.— für den 16seitigen Druckbogen, jedoch im Höchstfalle S 60.— für eine Arbeit. Sie erhalten ferner von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich; weitere Sonderdrucke können in beliebiger Anzahl gegen angemessene Entschädigung geliefert werden.

Im Interesse der unbedingt gebotenen Sparsamkeit wollen die Herren Verfasser auf knappste Fassung ihrer Arbeiten und Beschränkung des Abbildungsmaterials auf das unbedingt erforderliche Maß bedacht sein und zu diesem Zwecke die Aufnahmebedingungen, die auf der **IV.** Umschlagseite abgedruckt sind, beachten.

Verlag von Julius Springer in Wien I

I. Band — Inhaltsverzeichnis — 4. Heft

Seite

Barrenscheen, H. K. Ein Apparat zur Extraktion kleiner Mengen Flüssigkeit 319

Feigl, F., und V. Demant. Beitrag zum mikrochemischen Nachweis von Selen 322

Viditz, F. v. Über eine neue Mikroacetylbestimmung 326

Frehden, O., und L. Goldschmidt. Die Anwendung der Tüpfelanalyse zur Untersuchung von Heilmitteln (II. Mitteilung) 338

Abrahamczik E., und F. Blümel. Maßanalytische Mikrobestimmung von $^1/_{100}$ normalen Sulfatlösungen mit Natriumrhodizonat als Indikator.. 354

Halla, F., und F. Ritter. Notiz zum mikrochemischen Halogennachweis 365

Haas, P. Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes 366

Besprechungen 379

Autorenverzeichnis 380

Aus dem Institut für medizinische Chemie der Universität Wien,
Vorstand: Prof. Dr. *O. Fürth*.

Ein Apparat zur Extraktion kleiner Mengen Flüssigkeit.

Von

H. K. Barrenscheen.

(Eingegangen am 2. April 1937.)

Die Notwendigkeit, aus kleinen Mengen biologischer Flüssigkeiten ätherlösliche Säuren quantitativ zu extrahieren, gab vor einigen Jahren die Veranlassung zur Konstruktion eines einfach gebauten Apparates, in dem Flüssigkeitsmengen zwischen 1 bis maximal 20 ccm extrahiert werden können. Da sich der Apparat[1] in der Zwischenzeit nicht nur im hiesigen Laboratorium, sondern auch anderwärts[2] sehr gut bewährt hat, soll er im nachstehenden kurz beschrieben werden.

Im wesentlichen besteht der Apparat (Abb. 1 a) — zunächst für Mengen von 5 bis maximal 20 ccm Flüssigkeit — aus dem Extraktionsgefäß *a*, einem Jenaer Glasrohr von 2 cm äußerem Durchmesser und 22,6 cm Länge, das an dem einen Ende den Schliff für den Kühler *d* trägt, auf dem anderen durch einen flachen Boden abgeschlossen ist. Seitlich geht, in 8 cm Höhe vom Boden, schräg absteigend das Abflußrohr *e* von 6 mm äußerem Durchmesser ab, das in einer Entfernung von 10 cm vom Extraktionsgefäß *a* in fast rechtem Winkel abgebogen ist und den Schliff für das zur Aufnahme des Extraktionsmittels bestimmte Kölbchen *b* trägt. Der Schliff ist derart gebaut, daß er mit seiner lippenförmigen Verlängerung in das 50 ccm fassende Kölbchen hineinragt und so ein einwandfreies Abtropfen der Extraktionslösung gewährleistet. In das Extraktionsgefäß *a* wird das Extraktionsgut (5 bis maximal 20 ccm) eingefüllt, das Kölbchen *b* wird mit dem Extraktionsmittel (20 ccm) — verwendet wurde bisher Äther, Petroläther, Benzol und vereinzelt Amylalkohol — beschickt. Das im Kühler *d* kondensierte Extraktionsmittel tropft durch eine Verlängerung des Kühlrohres in die trichterförmige Erweiterung des 22,5 cm langen Rohres *c*, das in ein nach oben mit einer *Schott*schen Sinterplatte abgeschlossenes Gefäßchen von 11 mm

[1] Die Apparatur wird von der Firma Paul Haack, Wien IX, hergestellt.
[2] Vgl. z. B. *H. Minibeck* und *N. Neumann*: Mikrochemie **20**, 91 (1936).

Durchmesser und 7 mm Höhe eingeschmolzen ist (Abb. 1 b). Durch den Druck der Flüssigkeitssäule, die sich im Röhrchen *c* sammelt, wird das Extraktionsmittel in feinster Verteilung durch die Sinterplatte hindurchgepreßt und sammelt sich schließlich an der Oberfläche des Extraktionsgutes an. Sobald das Niveau des Rohres *e* erreicht ist, fließt das Extraktionsmittel in das Kölbchen *b* zurück. Die feine Verteilung durch die Sinterplatte bewirkt eine gleichmäßige Durchmischung der Flüssigkeit und gewährleistet eine rasche und quantitative Extraktion. Störende Emulsionsbildung konnte nie beobachtet werden. Auch bei Sättigung der Extraktionslösung mit Ammoniumsulfat, die sich manchmal zur rascheren Extraktion kleinster Mengen ätherlöslicher Säuren empfiehlt, genügt die gewählte Höhe des Röhrchens *c* vollkommen, um den Flüssigkeitsdruck durch das Extraktionsmittel zu überwinden. Zweckmäßig geht man so vor, daß man vor Beginn der Extraktion durch eine Pipette so viel Extraktionsmittel durch das Röhrchen *c* zufließen läßt, daß der Spiegel des Extraktionsmittels nahe in Höhe des Abflußröhrchens *e* steht und das Rohr *c* über das Niveau von *e* gefüllt ist, dann wird der Kühler und das Kölbchen mit dem Extraktionsmittel angeschlossen. Nach Beendigung

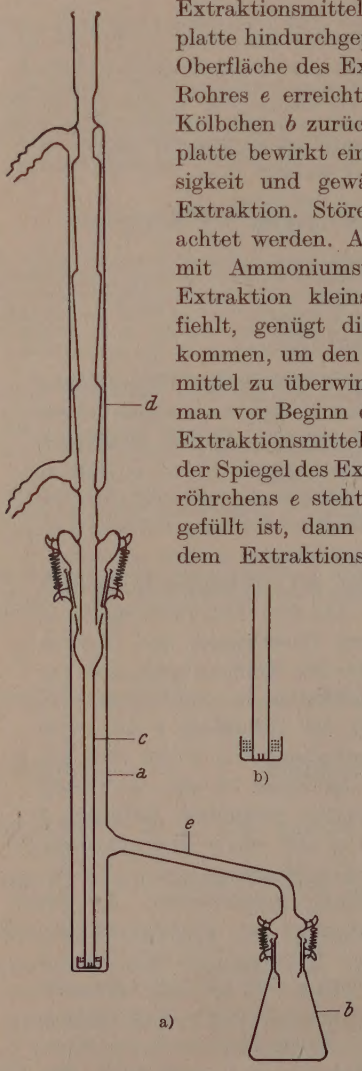


Abb. 1 a und b. (Etwa $^1/_4$ natürl. Größe.)

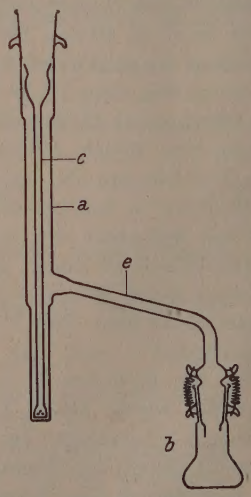


Abb. 2. (Etwa $^1/_4$ natürl. Größe.)

der Extraktion und Lösung der Verbindung mit dem Kühler läßt man zur Übertreibung des auf der Flüssigkeit stehenden Lösungs-

mittels in das Kölbchen *b* zunächst etwas reines Extraktionsmittel und dann aus einer Pipette vorsichtig Wasser in den Trichter von *c* fließen. Bei einiger Geschicklichkeit gelingt es so, die letzten Reste des Lösungsmittels praktisch quantitativ in das Kölbchen *b* überzuführen. Bei empfindlichen Flüssigkeiten läßt sich das Extraktionsgefäß *a* gegen den Heizkörper (Heizplatte, Wasserbad) bequem durch eine Asbestplatte abschirmen. Ebenso ist eine Kühlung durch Eintauchen des Extraktionsgefäßes in ein Becherglas oder in ein weites Präparatenglas — wir verwenden dazu die zur Blutzuckerbestimmung nach *Hagedorn-Jensen* üblichen Gläser — ohne weiteres möglich. Die günstigsten Mengenverhältnisse liegen bei diesem Modell zwischen 10 und 15 ccm Flüssigkeit. Für kleinere Flüssigkeitsmengen — zwischen 1 bis maximal 5 ccm — haben wir das Extraktionsgefäß *a* etwas modifiziert (Abb. 2). Vom Ende des Schliffs gerechnet, verjüngt sich das Rohr auf $1^1/_2$ cm Durchmesser, knapp unterhalb des Abganges des Abflußrohres *e* auf 1 cm Durchmesser. Die Höhe ist die gleiche wie bei dem erstbeschriebenen Modell. Da für derartig kleine Dimensionen Sinterplatten nicht mehr zu haben sind, endet das Rohr *c* in eine flach abgeschlossene Glocke, welche eine Reihe von feinen Löchern trägt. Die Verteilung des Extraktionsmittels erfolgt nicht so fein wie mittels der Sinterplatte, ist aber ausreichend, um eine entsprechende Durchmischung und rasche Extraktion zu erzielen. Sinngemäß wurde auch das Kölbchen *b* für das Extraktionsmittel (10 ccm) auf einen Fassungsraum von 20 ccm reduziert.

Zusammenfassung.

Es wird eine einfache Apparatur zur Extraktion kleiner Flüssigkeitsmengen (1 bis maximal 20 ccm) beschrieben.

Summary.

A simple apparatus for the extraction of small quantities of liquid (from 1 to 20 ccm., at most) is described.

Résumé.

Un appareil très simple, servant à l'extraction de petites quantités de liquide (1 à maximum 20 ccm.) est décrit.

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien,
Vorstand: Prof. Dr. *E. Späth.*

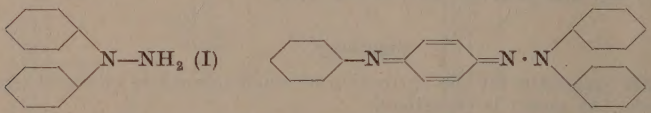
Beitrag zum mikrochemischen Nachweis von Selen.

Von

F. Feigl und **V. Demant.**

(Eingegangen am 10. Januar 1937.)

Den bisher empfindlichsten Nachweis von Selen verdanken wir *R. Berg* und *M. Teitelbaum*,[1] welche gefunden haben, daß das bei der Einwirkung von seleniger Säure auf Pyrrol entstehende sogenannte Pyrrolblau die Erkennung sehr kleiner Mengen SeO_2 gestattet. Bei diesem Nachweis, welcher in Form einer Tüpfelreaktion eine Erfassungsgrenze von 0,05 γ besitzt, handelt es sich offenbar um die Auswertung des starken Oxydationsvermögens der selenigen Säure, wovon neuerdings in der organischen präparativen Chemie vielfach Anwendung gemacht wird.[2] Wir haben im Verlauf anders orientierter Versuche u. a. auch die Einwirkung von seleniger Säure auf asymmetrisches Diphenylhydrazin (I) untersucht, bei dessen Oxydation neben farblosen Verbindungen nach *H. Wieland*[3] auch das violette Chinonanil-Diphenylhydrazon entsteht (II):



Wie erwartet werden durfte, entsteht die Verbindung II auch in saurer Lösung bei der Einwirkung von seleniger Säure auf as. Diphenylhydrazin. Hierzu genügen bereits so kleine Mengen, daß die Farbstoffbildung in Form einer Tüpfelreaktion zum Nachweis von seleniger Säure verwendbar ist. Da sich die Einwirkung anderer Oxydationsmittel durch geeignete Maßnahmen aufheben läßt, Sauerstoffverbindungen des Tellurs unwirksam sind und sowohl elementares Selen, sowie sämtliche Selenverbindungen in selenige Säure überführbar sind, läßt sich das as. Diphenyl-

[1] Mikrochem., Emich-Festschrift 1930, S. 23.

[2] *H. Diels*: Chem.-Ztg. **61**, 8 (1937).

[3] Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 3260 (1910). — Vgl. auch *J. J. Postowsky, B. P. Lugowkin* und *G. Th. Mandryk*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 1913 (1936).

hydrazin zum empfindlichen und spezifischen Nachweis von Selen sowohl in elementarer Form, als auch in Form der Selenide, Selenite und Seleniate verwenden.

Ausführung: In der Vertiefung einer Tüpfelplatte werden 4 Tropfen einer Lösung von as. Diphenylhydrazin in Eisessig mit je 1 Tropfen verdünnter Salzsäure und 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung versetzt. Bei Gegenwart von seleniger Säure tritt sofort eine Rotfärbung auf, die schnell in ein intensives Rotviolett übergeht. Lediglich bei sehr kleinen SeO_2-Mengen entsteht eine merkliche Farbreaktion erst nach einigen Minuten und es empfiehlt sich dann die Anstellung einer Blindreaktion.

Erfassungsgrenze: 0,05 γ SeO_2.

Grenzkonzentration: 1 : 1000000.

Reagenzien: 1%ige Lösung von as. Diphenylhydrazin in Eisessig. (Bei kleineren Mengen SeO_2 empfiehlt es sich, eine frisch bereitete Lösung zu verwenden.)
2 n-Salzsäure.

Bei der Überprüfung des Verhaltens von Tellurverbindungen fanden wir, daß alle uns zugänglichen käuflichen Präparate von telluriger Säure und Alkalitellurit bei der Einwirkung von as. Diphenylhydrazin eine Rot- oder Rosafärbung lieferten. Diese Reaktion rührte aber zweifellos von einem geringen Gehalt an seleniger Säure bzw. Selenit her. Dies ließ sich dadurch beweisen, daß nach Erhitzen auf Sintertemperatur, bei der SeO_2 sich verflüchtigt, das zurückbleibende Produkt zum Unterschied vom Ausgangsmaterial keine Farbreaktion mehr zeigte. Es wurde auch ein Gemenge von SeO_2 und TeO_2 im Verhältnis 1 : 1 hergestellt, das naturgemäß sehr stark reagierte. Hierauf wurde erhitzt und das zurückbleibende reine TeO_2 erwies sich als völlig indifferent gegenüber dem Reagens. Bei der Überprüfung von Mischungen von so gereinigtem TeO_2 mit SeO_2 ergab sich, daß bei Verwendung von 20 mg, die in der Vertiefung der Tüpfelplatte mit dem Reagens versetzt wurden, noch ein Gehalt von 0,001% SeO_2 nachgewiesen werden konnte.

Selensäure bewirkt unter den oben angegebenen Ausführungsbedingungen gleichfalls eine Rotfärbung, die allerdings nur eine Erfassungsgrenze von 100 γ besitzt. Da sich aber bekanntlich Seleniate durch Erhitzen mit starker Salzsäure in selenige Säure überführen lassen, genügt es, einen Tropfen der Probelösung in einem Mikrotiegel mit konz. Salzsäure zu erhitzen und nach dem Erkalten mit as. Diphenylhydrazin zu prüfen. Auf diese Weise kann noch 1 γ Selensäure nachgewiesen werden.

Wie bereits früher erwähnt, wird das as. Diphenylhydrazin auch durch andere Oxydationsmittel in den Farbstoff (II) übergeführt. Diese Störung läßt sich aber beheben, wenn man folgendermaßen verfährt: Die zu prüfende feste Substanz oder ein Tropfen der zu prüfenden Lösung wird in einem Mikrotiegel zunächst mit einigen Tropfen konz. Salzsäure er-

wärmt, wodurch oxydierende Sauerstoffsäuren (z. B. HJO_3, $HBrO_3$, $HClO_3$, $HMnO_4$ usw.) und Peroxyde zerstört werden. Bei etwaiger Anwesenheit von Wolframaten, Molybdaten sowie Fe(III)- und Cu(II)-Salzen, die auf diese Weise nicht unschädlich gemacht werden, muß beim Kochen mit Salzsäure noch Oxalsäure hinzugefügt werden. Durch diesen Zusatz werden die letztgenannten Verbindungen in komplexe Oxalate übergeführt, auf die as. Diphenylhydrazin nicht einwirkt.

Sofern Selen in Mineralien, z. B. in Sulfiden nachgewiesen werden soll, empfiehlt es sich, zuerst mit konz. Salzsäure und Perhydrol zur Trockene einzudampfen, wodurch der neben Schwefelwasserstoff freigemachte Selenwasserstoff in ein Gemisch von seleniger und Selensäure übergeführt wird. Nach dem im Folgenden angegebenen Verfahren wurde eine Reihe von Mineralien, z. B. Cadmiumrot, Claustalit, Zorgit u. a. überprüft.[1]

Ausführung: In einem Mikrotiegel wird ein Stäubchen des feingepulverten Minerals mit 3 bis 4 Tropfen Perhydrol und 4 bis 5 Tropfen konz. Salzsäure gekocht und dies so lange wiederholt, bis nahezu alles gelöst ist. Dann dampft man zur Trockene ein, um alles Perhydrol, welches sich spurenweise in der sauren Lösung unzersetzt erhält, zu zerstören, nimmt mit 3 bis 4 Tropfen konz. Salzsäure auf, fügt eine Spatelspitze Oxalsäure zu und dampft neuerlich bis zur feuchten Masse ein. Zu dem so erhaltenen Rückstand setzt man nun 1 Tropfen verdünnte Salzsäure, 2 Tropfen Wasser und 4 Tropfen der Reagenslösung zu. Bei Gegenwart von Selen tritt je nach dessen Menge sofort oder nach einigen Minuten Rotfärbung auf.

Schließlich sei noch bemerkt, daß nach der selben Vorschrift (jedoch ohne Zugabe von Oxalsäure) auch kleine Mengen von Selen in Schwefel und Tellur erkannt werden können. Ein künstlich hergestelltes Gemisch von Schwefel und Selen zeigte bei Verwendung von 20 mg folgenden Ausfall der Reaktion:

1% Selen, tiefrote Färbung,
0,1% „ , „ „ ,
0,01% „ , rote „ ,
0,001% „ , rosa „ .

In einer aus gereinigtem Tellur hergestellten Tellur-Selenmischung konnte gleichfalls ein Gehalt von 0,001% Selen nachgewiesen werden.

Zusammenfassung.

Es wird eine neue empfindliche Farbreaktion auf Selen beschrieben, welche auf der Oxydation von as. Diphenylhydrazin durch SeO_2 beruht.

[1] Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. *H. Leitmeier*-Wien für die Überlassung von Versuchsmaterial. Über die Anwendung des neuen Selennachweises für mineralogische Zwecke soll zu einem späteren Zeitpunkt ausführlicher berichtet werden.

Die Reaktion ist anwendbar zum Nachweis von Selen sowie Seleniden, Seleniten und Seleniaten. Bei der Prüfung von SeO_2 bei Gegenwart anderer Oxydationsmittel ist vorher Abrauchen mit Salzsäure, bzw. Salzsäure und Oxalsäure, erforderlich. Für den Nachweis von Selen in Mineralien und Sulfiden ist mit Salzsäure und Perhydrol aufzuschließen. Es gelingt, in Schwefel und Tellur noch einen Gehalt von 0,001% Selen zu erfassen.

Summary.

A new sensitive colour reaction for selenium is described. It is based on the oxidation of asymmetric diphenylhydrazine by means of selenium dioxide. The reaction can be applied to the detection of selenium, selenides, selenites, and seleniates. Before testing for selenium dioxyde, in the presence of other oxidizing reagents, it is necessary to evaporate the sample to dryness with hydrochloric acid, or with hydrochloric acid and oxalic acid. Minerals and sulphides to be tested for selenium must be decomposed first, by means of hydrochloric acid and perhydrol. It is possible to detect 0,001% of selenium, in a sample of sulphur or tellurium.

Résumé.

On décrit une nouvelle réaction colorée du sélénium. Cette réaction sensible, basée sur l'oxydation de la diphénylhydrazine asymétrique par le dioxyde de sélénium, est applicable à la recherche du sélénium ainsi qu'à celle des sélénides, des sels sélénieux et séléniques. La recherche du dioxyde de sélénium doit être précédée, en présence d'autres oxydants, par une vaporisation avec acide chlorhydrique ou avec acides chlorhydrique et oxalique, respectivement. Pour la recherche du sélénium dans les minéraux et les sulfures il faut désintégrer ceux-ci, par l'acide chlorhydrique et le perhydrol. On réussit encore à déceler, dans le soufre et le tellure, une teneur de 0,001% de sélénium.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Wien,
Vorstand: Prof. Dr. *R. Wasicky.*

Über eine neue Mikroacetylbestimmung.

Allgemeine Grundlagen mit einem Beitrag zur Titration schwacher Säuren.

Von

F. v. Viditz.

(Eingegangen am 11. Mai 1937.)

Die bekannten Methoden der Mikroacetylbestimmung sind teils infolge der erforderlichen Einwaagen, teils hinsichtlich Zuverlässigkeit und Einfachheit nicht voll befriedigend. Weitere Nachteile bringt die p-Toluolsulfosäure mit sich, die bei den Methoden nach *F. Pregl* und *A. Soltys*[1] nach *A. Friedrich*[2] und nach der verbesserten *Friedrich*schen Methode nach *A. Elek* und *R. A. Harte*[3] als Verseifungsmittel verwendet wird. Nach den Angaben der genannten Autoren liefert sie wechselnde Mengen von Schwefeldioxyd. *F. Pregl* und *A. Soltys* sowie *A. Friedrich* und *S. Rapoport* haben Methoden angegeben, die das Schwefeldioxyd unschädlich machen bzw. seine quantitative Bestimmung ermöglichen. Diese letztere Arbeitsweise von *A. Friedrich* wurde auch von *A. Elek* und *A. R. Harte* übernommen.

Auch die bisher bekannten Apparate sind nicht in jeder Beziehung einwandfrei.

Für die Bestimmung der Essigsäure im Destillat von Acetylbestimmungen kommt die Titration mit Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator nicht in Frage, weil a) diese Titration zu empfindlich ist gegen Substanzen mit schwach sauren Eigenschaften, z. B. mit Wasserdämpfen flüchtige Phenole, b) in der Hitze titriert werden muß und Phenolphthalein unter diesen Bedingungen einen beträchtlichen, temperaturabhängigen Leerwert aufweist, was Unsicherheiten beinhaltet.

Die jodometrische Titration der Essigsäure in ihrer üblichen Form ist bestenfalls mit $^1/_{100}$ n-Lösungen durchführbar. (Es wird darauf hin-

[1] *F. Pregl* u. *A. Soltys*: Mikrochem. **7**, 1 (1929).

[2] *A. Friedrich* u. *S. Rapoport*: Biochem. Ztschr. **251**, 432 (1932); vgl. dagegen *A. Friedrich* u. *H. Sternberg*: Biochem. Ztschr. **286**, 20 (1936).

[3] *A. Elek* u. *R. A. Harte*: Ind. engin. Chem., Analyt. Ed., Vol. 8, No. 4, S. 267 (1936).

gewiesen, daß die Titration nach *I. M. Kolthoff* [Maßanalyse, 2. Aufl., II., S. 409] bei den hier in Betracht kommenden Wasserstoffionenkonzentrationen nicht zu einem mit dem errechneten Äquivalent übereinstimmenden Endwert führt). Bei der jodometrischen Titration treten bisweilen aus nicht genau ersichtlichen Gründen namhafte Blindwerte auf (nach *A. Friedrich* und *H. Sternberg*, loc. cit. S. 26, gelegentlich bis zu 0,05 ccm $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung). Schließlich ist bei der jodometrischen Titration ebenso wie bei der acidimetrischen mit Natronlauge und Phenolphthalein Aufkochen der Lösung zur Entfernung der Kohlensäure erforderlich.

Zur Behebung der besprochenen Schwierigkeiten wurde folgende neue Methode ausgearbeitet und eine verbesserte Apparatur entwickelt:

1. *Verseifungsmittel.* Die neue Methode der Mikroacetylbestimmung ersetzt die p-Toluolsulfosäure durch die starke, komplexe, 7-basische Phosphorwolframsäure. Entsprechend rein dargestellt liefert dieses Verseifungsmittel keine meßbaren Mengen flüchtiger Säuren und verursacht also keine Blindwerte (geprüft mit $^1/_{400}$ n-Basenlösung).

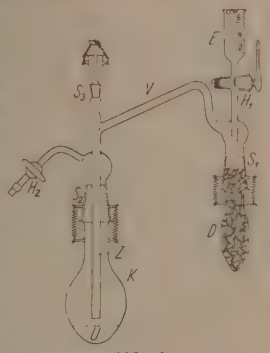


Abb. 1.
(Schutzrechte angem.)

2. *Apparatur.* Die Konstruktionsprinzipien der neuen Apparatur (Abb. 1) beruhen im Wesentlichen auf folgendem: Eine hinreichende Dimensionierung des mit Eis zu kühlenden Kondensationskolbens *K* macht den Vorkühler entbehrlich. Die Apparatur ist vollständig aus Glas ohne Gummiverbindungen hergestellt. Die Kondensation erfolgt auf einem eng begrenzten Raum, sodaß nur wenig Spülflüssigkeit zur Vereinigung mit dem Destillat bei *U* erforderlich ist. Der Kondensationskolben besitzt einen Halsteil, der als Sicherung bei allenfalls zu rasch geleiteter Destillation dient. Bei richtiger Ausführung bleibt er trocken. Das Zuleitungsrohr *Z* kann durch den Schlifftrichter nachgespült werden. Das Verbindungsrohr *V* ist nach beendigter Destillation vollkommen trocken und wird überhaupt nicht ausgespült. Zur Verbesserung der Wärmeleitung ist es mit Kupferdraht umgeben. Es werden Außenschliffe (Normalschliffe) verwendet, um das Eindringen von Fett zu verhindern. Zur Bremsung des Destillationsstromes, Unschädlichmachung von Spritzern und kolloiden Nebeln werden kleine Jenaer Glasröhrchen in *großer* Schichtdicke angewandt.

Bei Substanzen, die ohne Komplikationen verseifbar sind (betreffend acetylierte Kohlehydrate s. S. 335), wird folgende Arbeitsweise angewendet:

3. *Arbeitsweise.* Die Substanz wird mit einem *Lieb*schen Einwägröhrchen auf den Grund des Verseifungs- bzw. Destillationskölbchens *D* gebracht

und in geeignetem Lösungsmittel — vorzugsweise 0,1 ccm Dioxan („Zur Mikroacetylbestimmung") — in Lösung gebracht. Hierauf werden Glasröhrchen in einer Schichthöhe von etwa 3 cm eingefüllt und dann mit einer Pipette 2 ccm P-W-Säure-Lösung („Zur Mikroacetylbestimmung") zugefügt. Dann füllt man das Kölbchen D bis zur halben Höhe des Schliffteiles mit Glasröhrchen. Der untere Teil des Schliffes wird gefettet und das Kölbchen mit Hilfe von Spiralfedern bei S_1 befestigt. Der Kondensationskolben K wird leer und trocken in ähnlicher Weise bei S_2 angesetzt und bis zum Ansatz der Schliffkappe mit Eis umgeben. Der Schlifftrichter S_3 wird zur Abdichtung mit etwas Wasser beschickt, ebenso bei E ein paar Tropfen Wasser zugefügt. Bei offenem Hahn H_2 wird das Kölbchen D etwa 4 cm tief in ein siedendes Wasserbad getaucht. (Bei Verwendung eines neuen, demnächst zu beschreibenden Niveauregelungshebers bedarf die Apparatur während der Verseifung überhaupt keiner Wartung.) Nach entsprechender Verseifungsdauer, die von den Eigenschaften der Substanz abhängt, wird das heiße Wasser entfernt und durch kaltes ersetzt. Man hebt dann das Becherglas, sodaß das Destillationskölbchen bis über die Schliffkappe mit Wasser bedeckt ist, und kühlt es sorgfältig ab. Dann wird die Apparatur (bei H_2) möglichst rasch auf etwa 40 mm Hg evakuiert und der Hahn H_2 geschlossen. Nun heizt man an, bis die Lösung in D zu sieden beginnt. Dann heizt man etwas schwächer weiter, bis der Inhalt fest zu werden beginnt, und erhitzt dann mit kräftigerer Flamme bis zum Sieden des Bades. Man beläßt das Kölbchen etwa 5 bis 10 Minuten im siedenden Wasser. Nun entfernt man das heiße Wasser, ersetzt durch kaltes Wasser und füllt dann durch E 3 ccm reines, ausgekochtes Wasser in den Destillationskolben unter Vermeidung des Eintretens von Luft ein. Dann destilliert man wie früher beschrieben und wiederholt die Operation noch ein drittes Mal. Hierauf läßt man durch H_1 langsam Luft eintreten bis zum Ausgleich mit dem Außendruck, entfernt das Kühlgefäß und spült das Zuleitungsrohr Z mit wenig warmem CO_2-freiem Wasser durch, indem man bei S_3 etwas Wasser zusetzt und dann das Schliffküken aufhebt, welchen Vorgang man einige Male wiederholt. Man nimmt nun den Kolben K, der sein Leergewicht eingeätzt trägt, von der Apparatur und bringt das Gewicht der Flüssigkeit auf 20 g.

4. *Titration.* Auf Grund folgender theoretischer Überlegungen wurde eine neue Methode der Essigsäuretitration entwickelt: Die allgemeine Gleichung, die die Wasserstoffionenkonzentration für die wäßrige Lösung eines Salzes einer schwachen einsäurigen Base und einer schwachen einbasigen Säure angibt, entartet in der Nähe von $c_B = c_S$ für lim $k_B = k_S$ und liefert das Resultat $[H^{\cdot}] =$ konst. ($= 10^{-7}$ für Zimmertemperatur), unabhängig vom absoluten Wert der Variablen c_B, c_S, k_B, k_S.

Gilt $c_B = c_S$, d. h. liegt eine „neutralisierte" Lösung vor, und ist aber die Bedingung $k_B = k_S$ nicht streng erfüllt, sondern gilt nur annähernd $k_B \sim k_S$, so gilt — wie *Kolthoff* ableitet (Maßanalyse, 2. Aufl., I., S. 26ff.) — näherungsweise $[H^\cdot] = \sqrt{k_W \frac{k_S}{k_B}}$, welche Gleichung mit der bekannten Ampholytgleichung übereinstimmt.

Näherungsweise ist also auch in diesem Fall ($c_B = c_S$, $k_B \sim k_S$) die $[H^\cdot]$-Konzentration der Salzlösung von der Konzentration des Salzes unabhängig. Würde man also eine einbasige schwache Säure mit einer einsäurigen schwachen Base titrieren, deren $k_B = k_S$ bzw. $k_B \sim k_S$ ist, so würde bei dieser Titration das theoretische Titrationsergebnis vom Titrationsvolumen (näherungsweise) unabhängig sein.

Dies wäre ein außerordentlicher Vorteil, besonders für die Titration hochverdünnter Lösungen (Mikrotitrationen), gegenüber der üblichen Titration schwacher Säuren mit starken Basen (NaOH).

Vor allem sind nun die allgemeinen Eigenschaften der auftretenden $[H^\cdot]$-Konzentrationssprünge bei der Überschreitung des theoretischen Äquivalenzpunktes von Interesse.

Gilt die Bedingung $k_B \sim k_S$ und ist aber die Bedingung $c_B = c_S$ nicht streng erfüllt, sondern gilt dafür $c_B - c_S = b \lessgtr$, besteht also ein kleiner Basenüberschuß, so gilt für die $[OH']$-Konzentration eine weitere bei *Kolthoff* (loc. cit.) abgeleitete Näherungsgleichung. Ein wenig umgeformt lautet diese:

$$[OH'] \sim k_B \left(\frac{b}{2c} + \sqrt{\frac{b^2}{4c^2} + \frac{k_W}{k_B k_S}} \right).$$

Aus der früher angeführten, für $k_B \sim k_S$ und $c_B = c_S$ gültigen Näherungsgleichung ergibt sich die Acidität im theoretischen Titrationsendpunkt $[H^\cdot]_T$. Aus der zweiten, für $k_B \sim k_S$, $c_B - c_S = b \lessgtr$ gültigen Näherungsgleichung folgt $[H^\cdot]_E$, d. i. jene $[H^\cdot]$-Konzentration, welche auftritt, wenn beim Titrieren ein kleiner Basenüberschuß zugefügt worden ist.

Es ergibt sich somit für den $[H^\cdot]$-Konzentrationssprung $s\,[H^\cdot]$ näherungsweise:

$$s\,[H^\cdot] = [H^\cdot]_T - [H^\cdot]_E \sim \sqrt{k_W \frac{k_S}{k_B}} - \frac{k_W}{k_B \left(\frac{b}{2c} + \sqrt{\frac{b^2}{4c^2} + \frac{k_W}{k_B k_S}} \right)}.$$

Wenn man nun in diese Näherungsgleichungen für b/c die Größe q einführt, so sieht man, daß die $[OH']$- bzw. $[H^\cdot]$-Konzentration als auch der bei der Titration auftretende $[H^\cdot]$-Konzentrationssprung $s\,[H^\cdot]$ durch den relativen Überschuß $q = b/c = \frac{c_B - c_S}{c_S}$ eindeutig bestimmt ist.

Beachtet man, daß die Größe q ein Konzentrationsverhältnis ist, also z. B. durch Verdünnung ihren Wert nicht ändert, so geht daraus hervor, daß die $[OH']$- bzw. $[H^{\cdot}]$-Konzentration sowie der $[H^{\cdot}]$-Konzentrationssprung $s[H^{\cdot}]$ bei den hier diskutierten Systemen von der Verdünnung näherungsweise unabhängig sind. Oder anders gesagt, das Titrationsvolumen hat auf das Titrationsergebnis näherungsweise keinen Einfluß, wenn $k_B \sim k_S$ ist.

Praktisch bedeutet das: Hat man $b/c = q$ festgelegt, d. h. eine gewisse relative Titrationsgenauigkeit beschlossen, so ist $s[H^{\cdot}]$ dadurch eindeutig bestimmt und näherungsweise bei allen Konzentrationen gleich. Oder umgekehrt: Ist durch die Eigenschaften des verwendeten Indikators (Farbindikator oder $[H^{\cdot}]$-Meßinstrument) der beobachtbare $s[H^{\cdot}]$ vorgegeben, so ist dadurch der von der Verdünnung unabhängige Überschußquotient q eindeutig gegeben, die relative Titrationsgenauigkeit in allen Konzentrationen annähernd konstant.

Titriert man also eine einbasige schwache Säure (k_S) mit einer einsäurigen schwachen Base, deren $k_B \sim k_S$ ist, so ist — von sekundären Umständen, wie CO_2-Fehler, Indikatorfehler usw. abgesehen — *das Titrationsergebnis von der Konzentration näherungsweise unabhängig.* Je näher k_B gleich k_S ist, um so besser gilt dieser Satz.[1]

Zur praktischen Durchführung der Essigsäuretitration wird die aus wäßriger Lösung so gut wie nicht flüchtige Base Colamin (Monoäthanolamin) in Vorschlag gebracht. Ihre Dissoziationskonstante $2{,}77 \cdot 10^{-5}$ (vgl. *Landolt-Börnstein*, Tabellen) ist der der Essigsäure $k_S = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ hinreichend gleich. Zur Titerstellung der Colaminlösung wird von dem Umstand Gebrauch gemacht, daß die Dissoziationskonstante von Kaliumbitartrat $2{,}80 \cdot 10^{-5}$ ist, also mit der Dissoziationskonstante des Colamins fast genau übereinstimmt.[2]

Für die Colamintitration der Essigsäure bzw. des Kaliumbitartrates errechnen sich näherungsweise folgende p_H-Sprünge (einseitige! Das Umschlagsintervall ist etwa doppelt so groß):

Bei $q = 5 \cdot 10^{-3}$, d. i. bei einer Titrationsgenauigkeit von 0,5%, ist $s[H^{\cdot}] = 0{,}2$;

bei $q = 2 \cdot 10^{-3}$, d. i. bei einer Titrationsgenauigkeit von 0,2%, ist $s[H^{\cdot}] = 0{,}1$;

---

[1] Die chemische Erklärung dieses Verhaltens ist darin gelegen, daß für den Fall $k_B = k_S$ die Hydrolyse des Salzes keine Veränderung der $H^{\cdot}$-Konzentration bewirkt, da die Spaltprodukte in entgegengesetztem Sinn gleich stark wirksam sind.

[2] Prinzipiell ist die Verwendung von Kaliumbitartrat als Urtitersubstanz hier zwar nicht ganz einwandfrei. Für die in dieser Arbeit zu behandelnden Probleme und für die hier verlangten Genauigkeiten dürfte seine Verwendung aber keine Bedenken haben.

bei $q = 1 \cdot 10^{-3}$, d. i. bei einer Titrationsgenauigkeit von 0,1%, ist $s\,[H^{\cdot}] = 0{,}05$.

Da das p_T für die Colamintitration des Kaliumbitartrates 7,00, für die Essigsäure 7,09 ist, wurde der von *Kolthoff* angegebene „Mischindikator", bestehend aus Neutralrot-Methylenblau (Maßanalyse, II., 64) verwendet, dessen Umschlagsschärfe ganz hervorragend ist. (Es sei erwähnt, daß die Benennung „Mischindikator" für diesen Indikator nicht ganz zutreffend ist; er würde wohl besser als Kontrastindikator bezeichnet werden, da das Methylenblau selbst keine Farbveränderung erfährt und nur zur Kontrastierung dient.)

Prüfung der Reproduzierbarkeit der Titerstellung mit Kaliumbitartrat („pro analysi 100%"): Eine möglichst große Einwaage wird im Quarzkolben mit etwa 90% der erforderlichen Menge der Basenlösung versetzt, kurz aufgekocht, in kaltem Wasser rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt und zu Ende titriert. Man titriert auf ganze Tropfen unter nur geringem Umschwenken bis zum erstmaligen Auftreten des grünen Farbtones. Der grüne Farbton hält sich wegen der hohen Empfindlichkeit des Indikators nur wenige Sekunden (Luft-CO_2).[1] Der Farbumschlag von rotstichig Violett nach Grün ist sehr deutlich und ist bei Tageslicht und bei gewöhnlichem elektrischen Licht gleich gut zu beobachten. (Die blauen „Tageslichtlampen" sind für diese Titration *un*geeignet. Bei ungünstigem, blaustichigem Tageslicht ist künstliche Beleuchtung anzuwenden.) Ergebnisse:

$^1/_{100}$ n-Colaminlösung ..... $f = 1{,}047_0$ ..... $\sqrt{\frac{\Sigma f^2}{4 \cdot 3}} = 6{,}_5 \cdot 10^{-4}$

$^1/_{200}$ n-Colaminlösung ..... $f = 1{,}051_8$ ..... $\sqrt{\frac{\Sigma f^2}{4 \cdot 3}} = 2{,}_5 \cdot 10^{-4}$

$^1/_{400}$ n-Colaminlösung ..... $f = 1{,}004_3$ ..... $\sqrt{\frac{\Sigma f^2}{4 \cdot 3}} = 4{,}_8 \cdot 10^{-4}$.

Um festzustellen, ob die Titriergenauigkeit von einer persönlichen Farbempfindlichkeit des Auges und besonderer Übung abhängt, wurden Kontrolltitrationen von drei unvoreingenommenen Personen, die vorher nur den Farbumschlag gesehen hatten, durchgeführt, die bei Verwendung von $^1/_{200}$ n- und $^1/_{400}$ n-Colaminlösungen Abweichungen von nur 0,5, 0,3, 0,2% vom Mittelwert ergaben.

---

[1] Die Titrationen wurden in gut gelüftetem Raum bei zirka 16 bis 18° ausgeführt. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Schärfe der Titration ab, da dann die Absorptionsgeschwindigkeit des CO_2 stark zunimmt, wodurch bei zu langsamem Titrieren „Schleppen" des Umschlages auftritt. Über verschiedene Verbesserungen der Titration, insbesonders hinsichtlich Dämpfung des Einflusses der sekundären Umstände wie Luft-CO_2 usw., soll demnächst berichtet werden.

Eine Konzentrationsabhängigkeit ist im Bereich von $c \sim 10^{-2}$ bis $c \sim 0{,}5 \cdot 10^{-4}$ nicht feststellbar.

Eine Überschlagsrechnung über die Umschlagsschärfe des Indikators ergibt folgendes: Aus den Fehlerschwankungen von Faktorbestimmungen (durchschnittlichem Fehler der Einzelmessung) wurde die Größe des bei der Titration durchschnittlich getroffenen p_H-Gebietes rückgerechnet. Es ergibt sich, daß dieses „Unsicherheitsgebiet" im p_H (also nicht der einseitige Ausschlag) sicher kleiner ist als 0,2 p_H-Einheiten, wahrscheinlich sogar wesentlich kleiner. Es geht daraus hervor, daß für den Neutralrot-Methylenblau-Indikator ein einseitiger p_H-Sprung von zirka 0,1 Einheiten bei weitem hinreichend ist und somit eine relative Titrationsgenauigkeit von 0,2% leicht erzielt werden kann. Das gilt, sofern es im Wesentlichen nur auf die Umschlagsschärfe ankommt und die sekundären Einflüsse vernachlässigt werden können.

Der Indikatorfehler i wurde in zwei Meßreihen zu $i = 0{,}020 \pm 0{,}008$, bzw. $i = 0{,}021 \pm 0{,}007$ ccm $^1/_{400}$ n-Colaminlösung gefunden bei Anwendung von 5 Tropfen auf 20 ccm Titrierflüssigkeit (Normtropfen aus den neuen Indikator-Tropffläschchen der Fa. Haack).

Es wurde auf titrimetrischem Weg eine Reihe von Kontrollversuchen ausgeführt, um zu prüfen, ob für die Zwecke der Titration die verwendeten Gleichungen hinreichend gültig sind. Abweichungen, die außerhalb der Meßfehler liegen, wurden nicht beobachtet.

Da bei der Titration der Essigsäure mit Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator auf ein p_H von etwa 8,5 bis 9 titriert wird, bei der Colamintitration der Essigsäure (bzw. des Kaliumbitartrates) auf $p_H \sim 7$, liegt hier der Endpunkt der Titration in wesentlich saurerem Gebiet als bei der NaOH-Titration. Wie sich aus einfachen Überlegungen ergibt (Zurückdrängung der Dissoziation schwächerer Säuren usw.), ist zu erwarten, daß die Colamintitration eine bessere Trennung der Essigsäure von anderen schwächeren Säuren (Nebenprodukten der Acetylverseifung, wie Phenolen) ermöglicht.

Vergleichsweise durchgeführte Titrationen von Kaliumbitartrat bzw. Essigsäurelösungen mit Zusätzen von Phenol ($k_S = 10^{-10}$) und Diäthylbarbitursäure ($k_S = 3 \cdot 10^{-8}$), wobei das eine Mal mit Natronlauge-Phenolphthalein, das andere Mal mit Colamin-Kontrastindikator titriert wurde, ergaben die Bestätigung:

A. 10 ccm $^1/_{100}$ n-Phenol neben 8 ccm $^1/_{100}$ n-Kaliumbitartrat verursachen bei der Natronlauge-Phenol-Titration einen Fehler von zirka 4%.

Dasselbe Gemisch, mit Colaminkontrastindikator titriert: Lediglich eine geringfügige Unschärfe des Umschlages. Der Fehler kann nur geschätzt werden und wird wohl 0,4% nicht übersteigen.

B. 4 ccm $^1/_{100}$ n-Diäthylbarbitursäurelösung neben 8 ccm $^1/_{100}$ n-Kaliumbitartrat verursachen einen Fehler von zirka 35%!

Dasselbe, mit Colamin titriert: Der Fehler beträgt 2,8%!

Es zeigt sich also theoretisch wie experimentell, daß die Titration schwacher Säuren mit $k_S \sim 10^{-5}$ mit gleich starken Basen bezüglich der Trennbarkeit der zu titrierenden schwachen Säuren von sehr schwach sauren Nebenprodukten der Natronlauge-Phenolphthalein-Titration bei weitem überlegen ist.

Sofern also der aus den angegebenen Näherungsgleichungen errechenbare p_H-Sprung für den gewählten Indikator (Farbindikator oder Meßinstrument) praktisch hinreichende Werte hat, hat die Titration schwacher Säuren mit gleich schwachen Basen ($k_B = k_S$ bzw. $k_B \sim k_S$) viele Vorzüge. Da die praktische Prüfung der Colamintitration für einen guten Farbindikator bei weitem hinreichende p_H-Sprünge ergibt, ist diese Titrationsmethode der Säuren mit $k_S \sim 10^{-5}$ für mikroanalytische Zwecke hervorragend geeignet und der Titration mit Natronlauge und Phenolphthalein überlegen.

Die Titration der Essigsäure mit $^1/_{400}$ n-Colaminlösung bei der Mikroacetylbestimmung.

Da infolge der Flüchtigkeit der Essigsäure ein Auskochen ihrer Lösung bedenklich ist, wurde folgender Weg eingeschlagen: Es wurden Mengen von 1, 2, 4, 8 ccm $^1/_{400}$ n-Kaliumbitartrat abgemessen, jeweils mit ausgekochtem Wasser auf 20 ccm aufgefüllt und durch längeres Stehenlassen an der Luft unter zeitweiligem Umschwenken mit der Kohlensäure der Luft ins Gleichgewicht gebracht. Die Lösungen wurden mit genau gestellter $^1/_{400}$ n-Colaminlösung titriert und aus dem bekannten wahren Gehalt an K-Bitartrat der CO_2-Fehler experimentell bestimmt und in der folgenden Interpolationsformel[1] zusammengefaßt: Der perzentuelle Abzug $p = (2{,}7 - 0{,}16\,x)\%$, worin x die Anzahl der titrierten Kubikzentimeter $^1/_{400}$ n-Colaminlösung ist. Bei einem Verbrauch von z. B. 2 ccm $^1/_{400}$ n-Colaminlösung sind also von diesen 2,00 ccm $p = (2{,}7 - 0{,}16 \cdot 2)\% = 2{,}38\%$ in Abzug zu bringen. Es hat sich gezeigt, daß diese Art der Essigsäuretitration sehr befriedigende Werte liefert. Selbstverständlich muß die Essigsäurelösung mit frischer Luft ins Gleichgewicht gebracht werden und nicht mit einer Laboratoriumsluft, die bisweilen stark erhöhte CO_2-Werte hat.

Um einerseits den Äquivalenzpunkt nicht nur durch eine einzige Titration zu bestimmen und um gleichzeitig eine Kontrolle über die angewandte CO_2-Korrektur zu haben, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen: Die titrierte Lösung wird mit 1 ccm einer gestellten, zirka $^1/_{500}$ n-Essigsäure versetzt. Der Kolben wird mit einem Hahn mit weiter Bohrung, der mit Hilfe eines Gummistopfens auf den Kolben aufgesetzt werden kann, versehen. Der geschlossene Hahn wird mit einer evakuierten Saug-

[1] Diese Formel ist selbstverständlich von den äußeren Bedingungen — vor allem von der Temperatur — abhängig.

flasche verbunden. Durch plötzliches Öffnen des Hahnes und sofortiges Schließen bewirkt man eine Druckerniedrigung, wobei an Essigsäure nicht mehr verloren gehen kann, als im Gleichgewicht in dem Raum über der Lösung vorhanden war, eine Menge, die selbstverständlich völlig vernachlässigbar ist. Die Druckerniedrigung hat man so zu bemessen, daß nach dem Öffnen und Schließen der Druck in dem Kolben K etwa 70 mm Hg beträgt. Infolge der Erniedrigung des Gesamtdruckes ist auch der Partialdruck der Kohlensäure erniedrigt worden. Nach einigem Umschütteln und Stehenlassen ist nach etwa 20 Minuten das neue Gleichgewicht hinreichend erreicht. Die in der Lösung noch vorhandene Kohlensäure ist für die Zwecke dieser Titration praktisch belanglos. Man öffnet den Kolben und titriert rasch unter möglichst geringem Umschwenken und erhält so einen weiteren Titrationswert. Zweckmäßig setzt man nochmals 1 ccm der $^1/_{500}$ n-Essigsäure zu und wiederholt den selben Vorgang. Es hat sich gezeigt, daß der Mittelwert dieser beiden „CO_2-freien Titrationen" und der im Gleichgewicht mit CO_2 ermittelte Wert gut übereinstimmen.

Da zwischen den theoretischen Titrationsendpunkten der Kaliumbitartrattitration (Titerstellung) und der Essigsäuretitration ein p_H-Unterschied von 0,09 p_H-Einheiten besteht, beide Titrationen aber mit demselben Indikator durchgeführt werden, wird diesem Umstand durch Anbringen einer systematischen Korrektur von $+0{,}2\%$ an dem zunächst ermittelten Essigsäurewert Rechnung getragen. (Der Wert dieser Korrektur folgt aus der Anwendung der früher angeführten Näherungsgleichungen.)

5 *Lösungsmittel.* Da viele acetylierte Substanzen in Wasser sehr schwer löslich sind, wurden Versuche mit organischen Lösungsmitteln vorgenommen. Infolge der geringen Empfindlichkeit der Titration gegen sehr schwache Säuren ist es möglich, z. B. Phenol als Lösungsmittel zu verwenden. Bei Einhaltung einer maximalen Phenolmenge von 25 mg pro etwa 2,5 mg Phenacetin wurden sehr befriedigende Werte erhalten. Ich habe es aber vorgezogen, höchst gereinigtes Dioxan zu verwenden. Alle bisher untersuchten Lösungsmittel verursachten einen geringen Blindwert, der bei dem Dioxan, das ich verwendet habe, 0,05 ccm $^1/_{400}$ n-Colaminlösung pro 0,1 ccm Dioxan beträgt.

6. *Apparaturkonstante.* Zur Überprüfung der theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Verfahrens wurde eine Phenacetin-Analyse mit einer Einwaage von 0,677 mg ausgeführt. Die Einwaage wurde deshalb so klein gewählt, weil es bei großen Einwaagen ziemlich selbstverständlich ist, daß die Analyse stimmt und nur bei kleinen Einwaagen ein etwaiger Mangel des Verfahrens bzw. der ermittelten Korrekturen festgestellt werden kann. Die Analyse ergab folgendes Resultat: $E = 0{,}677$ mg Phenacetin, gef.: 23,56% Acetyl, ber.: 24,02%. Eine ähnliche weitere Analyse ergab: $E = 1{,}788$ mg, gef.: 23,92%.

Beide Analysen sind also etwas zu tief ausgefallen, was durchaus verständlich erscheint, weil die Apparatur einen gewissen Essigsäureverbrauch aufweisen muß, der durch Wandadsorption, Einschlüsse in der zurückbleibenden P-W-Säure usw. bedingt ist. Diese „Apparaturkonstante" kann aus solchen besonders sorgfältig ausgeführten Analysen zu etwa 0,02 ccm $^1/_{400}$ n-Colaminlösung geschätzt werden.

7. *Berechnung der Analysen.* a) „Titration im Gleichgewicht mit CO_2": Der Rohwert wird mit dem Faktor der Colaminlösung multipliziert. Von dem so erhaltenen Wert werden $p = (2{,}7 - 0{,}16 \,.\, x)\%$ als CO_2-Korrektur (inklusive Indikatorfehlerkorrektur) in Abzug gebracht. Zu diesem Wert ist dann die Apparaturkonstante von 0,02 ccm $^1/_{400}$ n-Colaminlösung *hinzu*zuzählen und der Blindwert des Dioxans von 0,05 ccm in *Ab*zug zu bringen. Die nun erhaltene Anzahl Kubikzentimeter ist um 0,2% — die p_T-Korrektur — zu vermehren.

b) „CO_2-freie Titration": Der erhaltene Rohwert wird mit dem Faktor der Colaminlösung multipliziert. Davon wird der 1 ccm $^1/_{500}$ n-Essigsäure (s. S. 334) entsprechende Betrag an $^1/_{400}$ n-Colaminlösung in Abzug gebracht. Der nun erhaltene Wert ist zu korrigieren um den Indikatorfehler (— 0,02 ccm), die Apparaturkonstante (+ 0,02 ccm) und den Blindwert des Dioxans (— 0,05 ccm), insgesamt also um — 0,05 ccm $^1/_{400}$ n-Colaminlösung. Zu diesem Wert ist die p_T-Korrektur von 0,2% des Wertes zu addieren.

Analysenbeispiele:[1]

Phenacetin, Verseifungsdauer 3 Stunden bei 100°.

$E = 1{,}013$ mg	gef.: 24,16% Acetyl	ber.: 24,02%
$E = 2{,}132$ mg	gef.: 23,79% Acetyl	ber.: 24,02%

Acetanilid, Verseifungsdauer 3 Stunden bei 100°.

$E = 2{,}583$ mg	gef.: 31,94% Acetyl	ber.: 31,84%
$E = 0{,}788$ mg	gef.: 32,03% Acetyl	ber.: 31,84%

Phloroglucintriacetat, Verseifungsdauer $1^1/_2$ Stunden.

$E = 0{,}757$ mg	gef.: 51,14% Acetyl	ber.: 51,20%

Cholesterinacetat, Verseifungsdauer 6 Stunden.

$E = 4{,}075$ mg	gef.: 9,89% Acetyl	ber.: 10,04%

Als Vorversuche zur Analyse der acetylierten Kohlehydrate wurden Blindwertbestimmungen mit Rohrzucker, Glucose und Fructose durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß Glucose etwa 0,1 Äquivalente Säure liefert, während Fruktose bei etwa 3- bis 4stündiger „Verseifung" bei

[1] Siehe auch S. 334.

100° ungefähr 0,85 Äquivalente Säure — offenbar Lävulinsäure ($k_S = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$!) — liefert, woraus sich die Möglichkeit einer neuen acidimetrischen Fructosebestimmung ergibt. Diesbezügliche Versuche sind im Gang.

Bei Derivaten von *Aldo*hexosen wurde folgende Arbeitsweise angewendet: Verseifung bei 70°, Verseifungsdauer etwa 3 Stunden, Destillation bei maximalem Wasserstrahlpumpen-Vakuum, 4malige Destillation bei Temperaturen von zirka 20° bis maximal 60°, wobei die Endtemperatur jeweils 5 Minuten lang belassen wird.

Pentaacetylglucose.

$E = 1{,}293$ mg	gef.: 55,24%	ber.: 55,13%
$E = 1{,}401$ mg	gef.: 54,57%	ber.: 55,13%

Pentaacetylgalactose.

$E = 1{,}204$ mg	gef.: 54,82%	ber.: 55,13%

Octacetylcellobiose.

$E = 1{,}040$ mg	gef.: 49,87%	ber.: 50,74%
$E = 0{,}360$ mg (!)	gef.: 50,68%	ber.: 50,74%

Anschließend an diese vorläufigen Resultate sind weitere Versuche im Gang.

Verschiedene Hilfsgeräte für die Zwecke der Mikroacetylbestimmung wie für allgemeinen Bedarf, die teils zur Zeitökonomie, teils zur Vereinfachung der Operationen und teils zur Vermeidung von Fehlerquellen dienen, werden demnächst in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden.

Sämtliche in dieser Arbeit erwähnten Apparate sowie die für die neue Mikroacetylmethode erforderlichen Spezialreagenzien sind bei der Firma Haack, Wien IX, erhältlich.

Ich möchte es nicht versäumen, Frau Dr. *F. Graf* auch an dieser Stelle meinen besten Dank zu sagen für viele Hilfen, die die Durchführung der obigen Arbeiten erleichtert und beschleunigt haben.

Zusammenfassung.

1. Ein neuer, einfacher Apparat für die Mikroacetylbestimmung (ohne Gummiverbindungen und ohne Vorkühler) wird beschrieben.

2. Es wird gezeigt, daß Phosphorwolframsäure für die Zwecke der Acetylbestimmung ein vorzügliches Verseifungsmittel ist.

3. Als Lösungsmittel für schwer lösliche acetylierte Verbindungen wird Dioxan vorgeschlagen.

4. Es wird auf die besonderen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Titration einer schwachen Säure (k_S) mit einer schwachen Base (k_B) hingewiesen, wenn $k_B \cong k_S$ ist.

5. Zur Titration der Essigsäure, bzw. von Säuren mit $k_S \sim 10^{-5}$ wird die kaum flüchtige Base Colamin = Monoäthanolamin vorgeschlagen, deren $k_B = 2{,}8 \cdot 10^{-5}$ ist.

6. Die beschriebene Methode ergibt noch mit Einwaagen von z. B. 0,7 mg Phenacetin oder 0,4 mg Octacetylcellobiose, die etwa $5 \cdot 10^{-6}$ Acetyläquivalenten entsprechen, befriedigende Resultate.

7. Auf die Möglichkeit einer neuen acidimetrischen Fructosebestimmung wird hingewiesen.

Summary.

1) A new, simple apparatus (without rubber joints and pre-refrigerator) for the micro acetyl determination is described.

2) It is shown that phosphotungstic acid is an excellent saponifying agent for acetyl determinations.

3) The use of dioxan as a solvent for acetylated compounds of low solubility is described.

4) The peculiar physico-chemical qualities inherent to the titration of a weak acid (k_S) with a weak base ($k_B \cong k_S$) are pointed out.

5) It is suggested to use the hardly volatile base colamine (mono-ethanol-amine) for the titration of acetic acid or other weak acids ($k_S = 10^{-5}$). Colamine has a k_B value of $2{,}8 \times 10^{-5}$.

6) The method described yields satisfactory results, e. g. with samples of 0,7 mg of phenacetin or 0,4 mg of octacetylcellobiose, each corresponding to 5×10^{-6} acetyl equivalents.

7) The possibility of a new acidimetric fructose determination is pointed out.

Résumé.

1. Un nouvel appareil très simple (sans jonctions en caoutchouc et sans réfrigérant préalable) pour le microdosage de l'acétyle est décrit.

2. L'auteur démontre, que l'acide phosphotungstique est un excellent moyen de saponification pour le dosage de l'acétyle.

3. L'auteur propose le dioxane comme dissolvant pour les combinaisons acétylées, difficilement solubles.

4. L'auteur mentionne les conditions spéciales physico-chimiques pendant la titration d'un acide faible (k_S) avec une base faible (k_B) dont la $k_B \sim k_S$.

5. L'auteur propose de titrer l'acide acétique (c'est-à-dire les acides à la $k_S \sim 10^{-5}$) avec la colamine (monoéthanolamine), une base à peine volatile, avec la $k_B = 2{,}8 \cdot 10^{-5}$.

6. La méthode décrite donne encore de bons résultats avec des prises d'essai, qui ne dépassent point p. ex. 0,7 mg de phénacétine ou 0,4 mg. d'oct-acétylcellobiose, ce qui correspond à peu près à $5 \cdot 10^{-6}$ équivalents de l'acétyle.

7. L'auteur mentionne la possibilité d'un nouveau dosage de la fructose.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Wien,
Vorstand: Prof. Dr. *R. Wasicky*.

Die Anwendung der Tüpfelanalyse zur Untersuchung von Heilmitteln.

II. Mitteilung.

Über einige neue Nachweise von Aminen, unter besonderer Berücksichtigung von p-Phenylendiamin sowie eine neue Reaktion auf Eiweißkörper.

Von

O. Frehden und **L. Goldschmidt.**

(Eingegangen am 11. Mai 1937.)

Wie in der ersten Arbeit dieser Folge von *R. Wasicky* und *O. Frehden*[1] gezeigt wurde, kann man Aldehyde durch Überführung in geeignete *Schiff*sche Basen in Form empfindlicher Farbreaktionen nachweisen.

Unter Zugrundelegung des gleichen Umsetzungsschemas kann bei Auswahl geeigneter Aldehyde die Reaktion zum Nachweis von Verbindungen mit primärer und sekundärer Aminogruppe verwendet werden.

I. Nachweis von primären und sekundären Aminen durch Kondensation mit Aldehyden zu farbigen Schiffschen Basen.

Von einer Reihe diesbezüglich überprüfter Aldehyde haben sich vorläufig Furfurol und p-Dimethylaminobenzaldehyd hierfür als am geeignetsten erwiesen. Die Kondensation wurde in gleicher Art wie beim Aldehydnachweis in Eisessig ausgeführt.

Aus den bei der Umsetzung sich bildenden farbigen Reaktionsprodukten wurden zwar keine Reinsubstanzen isoliert und keine Konstitutionsermittlung durchgeführt, doch kann man die folgenden Reaktionsschemata für die Kondensation als wahrscheinlich betrachten:

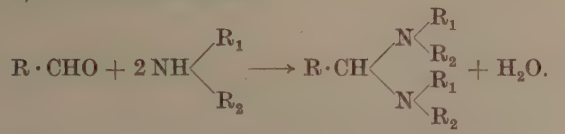
a) für primäre Amine:

1. $R \cdot CHO + NH_2 \cdot R_1 \longrightarrow R \cdot CH{=}NR_1 + H_2O$

2. $R \cdot CHO + 2\,NH_2 \cdot R_1 \longrightarrow R \cdot CH\langle \begin{matrix} NH \cdot R_1 \\ NH \cdot R_1 \end{matrix} + H_2O$

[1] Mikrochim. Acta **1**, 55 (1937).

b) für sekundäre Amine:



Ausführung: Eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz wird in einem Mikrotiegel mit zwei Tropfen der Reagenslösung versetzt, wobei häufig schon in der Kälte Reaktion eintritt. Meist ist es zweckmäßig, auf einer Asbestplatte über einem Mikrobrenner zu erhitzen, eventuell einzudampfen und mit zwei bis drei Tropfen Eisessig aufzunehmen. Liegt ein Amin vor, so treten je nach seiner Konstitution verschiedene Färbungen auf. Furfurol liefert meist rote bis violette Reaktionsprodukte, p-Dimethylaminobenzaldehyd orangegelbe bis rote.

Reagenzien: 1. Eine Lösung von 10 Tropfen Furfurol in 10 ccm Eisessig.
2. Gesättigte Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in Eisessig.
3. Eisessig.

Die Lösungen sind haltbar.

Die Färbungen sind bei sekundären Aminen meist schwächer als bei primären, auch die Empfindlichkeit der Reaktion ist bei ersteren geringer. Aliphatische Amine zeigen gleichfalls geringere Empfindlichkeit. Auch Aminosäuren geben die Reaktion, die zusammen mit einem noch an anderer Stelle zu besprechenden Nachweis ihre sichere Identifizierung erlauben dürfte. Tertiäre Amine geben, wie ja von vornherein zu erwarten ist, die Reaktion nicht. Folgende tertiäre Amine wurden überprüft: Triphenylamin, Tribenzylamin, Dimethylaminobenzoin, Dimethylanilin, *Michlers* Keton; als quaternäres Amin Betainchlorid.

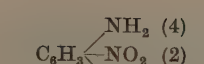
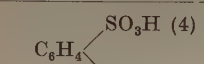
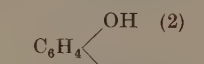
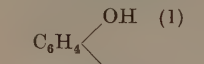
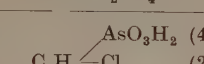
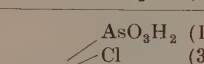
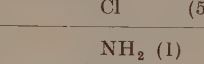
Ein Fall einer praktischen Verwendungsmöglichkeit der Reaktion wurde in der ersten Veröffentlichung von *R. Wasicky* und *O. Frehden*[1] gezeigt, und zwar beim Nachweis von Anthranilsäureestern in ätherischen Ölen.

Wie das nachstehend angeführte Beispiel zeigt, können die geschilderten Aminreaktionen auch zum Nachweis von Verfälschungen mit herangezogen werden. Von einer Klinik wurde zur Überprüfung ein Haarfärbemittel übersandt, das als Henna bezeichnet worden war. Bei seiner Verwendung zum Färben der Wimpern führte es zu einer schweren Conjunctivitis und zu Erosionen der Hornhaut. Es war festzustellen, ob es sich bei dem Farbstoff um reine Henna oder um eine Verfälschung mit verbotener Beimengung handle (in diesem Falle p-Phenylendiamin). Die Farbreaktion und die halbquantitative kolorimetrische Schätzung sollten auch durch die mikroskopische Prüfung kontrolliert und bestätigt werden. Der Aminnachweis

[1] Mikrochim. Acta **1**, 60 (1937).

Tabelle I.

Substanz	Formel	Farbe und Erfassungsgrenze (γ) des Nachweises mit							
		Furfurol		p-Dimethylamino-benzaldehyd		5-Nitroso-8-oxy-chinolin		p-Nitroso-dimethylanilin	
Anilin	$C_6H_5 \cdot NH_2$	rot	30	rotgelb	15	violett	10	braun	10
Anästhesin	$p\text{-}NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$	rotviolett schwarzrot	10	hellrot braunrot	15	violett	1	keine Reaktion	
Novocain	$C_6H_5 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N$ (mit NH_2 und $(C_2H_5)_2$)	hellrot violett	10	rot rotbraun	10	rot	5	violett	30
p-Nitroanilin	C_6H_4 (NO_2 (4), NH_2 (1))	gelb gelborange	20	gelb karmin	2	rot	1	rötlich	2
p-Aminobenzaldehyd	C_6H_4 (CHO (4), NH_2 (1))	rot	5	orange	10	rot	10	braun	1
Anthranilsäure	C_6H_4 (COOH (2), NH_2 (1))	rot violett	20	gelb gelbrot	5	rosa	5	violett	30
Anthranilsäure-methylester	C_6H_4 ($COOCH_3$ (2), NH_2 (1))	rot	20	orange	25	violett	100	braun	50
p-Toluidin	C_6H_4 (CH_3 (4), NH_2 (1))	violett	10	rot	20	violett	2	violett	20

o-Nitro-p-toluidin		braun	50	rötlich	30	violett	5	braun	50
Sulfanilsäure		gelb violett	10	rosa	10	violett	6	violett	10
o-Aminophenol		rotbraun	20	schwarz braun	70	rotbraun	50	schwarz braun	50
p-Aminophenolsulfat		violett	30	orange	50	violett	30	braun	100
Chlorarsanilsäure		violett	200	rot gelb	100	violett	50	violett	150
Dichlorarsanilsäure		keine Reaktion		keine Reaktion		keine Reaktion		keine Reaktion	
Tribromanilin		keine Reaktion		keine Reaktion		keine Reaktion		keine Reaktion	

Fortsetzung der Tabelle I.

Substanz	Formel	Farbe und Erfassungsgrenze (γ) des Nachweises mit							
		Furfurol		p-Dimethylamino-benzaldehyd		5-Nitroso-8-oxy-chinolin		p-Nitroso-dimethylanilin	
Trinitroanilin	$C_6H_2(NH_2\ (1), NO_2\ (2), NO_2\ (4), NO_2\ (6))$	braun		rosa		braun		braun	
o-Phenylendiamin	$C_6H_4(NH_2\ (1), NH_2\ (2))$	rot	10	rot	3	rot	5	violett	10
m-Phenylendiamin	$C_6H_4(NH_2\ (1), NH_2\ (3))$	rot	5	rot	1	violett	2	violett	10
p-Phenylendiamin	$C_6H_4(NH_2\ (1), NH_2\ (4))$	rot violett	2	rot	0,1	violett	1	violett	2
o-Toluylendiamin	$C_6H_3(NH_2\ (4), NH_2\ (3), CH_3\ (1))$	rotgelb violett	2	orange rot	10	violett	1	violett	1
m-Xylidin	$C_6H_4(CH_3\ (1), CH_3\ (3), NH_2\ (5))$	rot	100	orange	50	violett	40	braun	60
p-Aminodiphenyl	$C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	violett	2	rot	20	violett	2	rotbraun	30

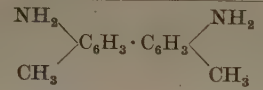
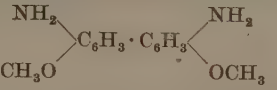
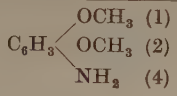
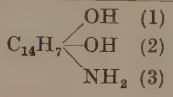
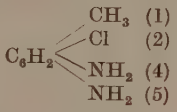
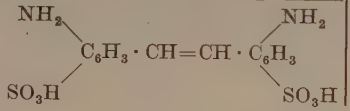
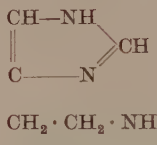
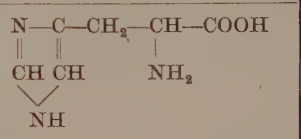
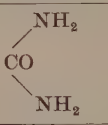
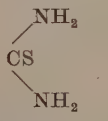
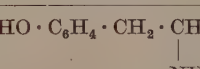
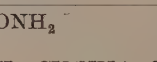
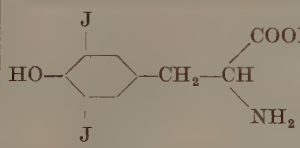
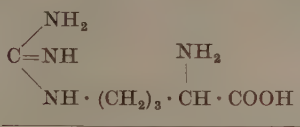
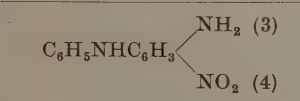
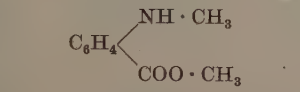
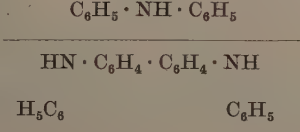
Benzidin	$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	blau violett	5	rot	1	violett	2	braun	10
o-Tolidin		rot violett	6	orange	2	violett	2,5	schwarz	100
o-Dianisidin		blau violett	0,5	rot	0,2	braun	1	schwarz	20
α-Naphthylamin	$C_{10}H_7 \cdot NH_2$ (1)	gelb rot	4	gelb orange	1	violett	1	violett	1
β-Naphthylamin	$C_{10}H_7 \cdot NH_2$ (2)	gelb violett	4	gelb orange	4	rot	10	rot	1
Aminoveratrol		violett	20	orange	20	braunrot	2	violett	5
3-Aminoalizarin		rot	30	rot	10	rot	25	rot	100
4,5-Diamino-2-chlor-toluol		braun	80	rot	0,5	rot	5	violett	15
Diaminostilben-disulfosäure		blau violett	5	rot	0,2	keine Reaktion		keine Reaktion	

Tabelle II.

Substanz	Formel	Farbe und Erfassungsgrenze (γ) des Nachweises mit	
		Furfurol	p-Dimethylaminobenzaldehyd
Histamin		braun 400	braun 600
l-Histidin		braun 10	braun 10
Colamin (Äthanolamin)	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$	braun 20	braun 50
Amylamin	$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot NH_2$	braun 20	braun 50
Taurin		keine Reaktion	keine Reaktion
Harnstoff		braun 20	grün 10
Thioharnstoff		braun 20	grün 1
Glykokoll	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	braun 100	rot 40
Aminoessigsäurenitril	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$	rot braun 60	gelb rot 6
Tyrosin		keine Reaktion	rot 300
Alanin	$CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$	braun 150	braun 200
l-Asparagin		braun 200	braun 100

Fortsetzung der Tabelle II.

Substanz	Formel	Farbe und Erfassungsgrenze (γ) des Nachweises mit	
		Furfurol	p-Dimethylaminobenzaldehyd
l-Asparaginsäure	$HOOC \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$	keine Reaktion	braun 400
Dijodtyrosin		keine Reaktion	rot 300
d-Arginin		braun 200	orange 150
Diäthanolamin	$HN(CH_2 \cdot CH_2OH)_2$	braun violett 50	rötlich 1000
β-Phenyläthylamin	$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5$	braun 20	braun 100
Mono-methyl-p-amino-phenolsulfat	$CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH \cdot H_2SO_4$	violett 30	orange 50
Benzylanilin	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$	rot 10	grün 10
Aminonitro-diphenylamin		rot	orange
Methylanthranilsäuremethylester		rot 300	orange 200
Diphenylamin	$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$	rot 100	orange 200
N-N-Diphenyl-benzidin		violett 150	orange 50

mit Furfurol zeigte dieselbe intensive Violettfärbung wie der Parallelversuch mit reinem p-Phenylendiamin.[1] Die kolorimetrische Schätzung des Gehaltes der Droge an Verfälschung wurde durch Vergleich mit einer p-Phenylendiaminlösung bekannten Gehaltes bestimmt. Es ergab sich ein Verfälschungsgrad von 14%.

Bei der mikroskopischen Prüfung ergab die Behandlung mit Chloralhydrat beim Stehen nach einiger Zeit, bei Erhitzen sofort, Violettfärbung, da dieses mit p-Phenylendiamin reagiert.

Bei Verwendung von H_2SO_4 als Einbettungsflüssigkeit trat Rotfärbung der ligninhaltigen Gewebsanteile infolge der zwischen Lignin und p-Phenylendiamin sich abspielenden Reaktion ein. Als bestes Einbettungsmittel erwies sich Glycerin, das ein gleichzeitiges Beobachten aller Bestandteile und ein Zählen der Kristalle gestattete.

II. Nachweis von primären aromatischen Aminen durch Kondensation mit Nitrosoverbindungen.

Als zweite Reaktion, die jedoch nur die primären aromatischen Amine erfaßt, wurde deren Kondensation zu Azofarbstoffen untersucht.

Von den uns zugänglichen Nitrosoverbindungen hat sich als am geeignetsten das 5-Nitroso-8-oxychinolin erwiesen und an zweiter Stelle das p-Nitrosodimethylanilin, bei welchem jedoch die Eigenfärbung stört. Auch hier hat sich Eisessig als zweckmäßigstes Kondensationsmittel bewährt. Die Reaktion erfolgt gemäß:

$$ArNO + NH_2 \cdot Ar' \rightarrow ArN{=}NAr' + H_2O.$$

Ausführung: Eine kleine Menge der zu untersuchenden Probe wird in einem Mikrotiegel mit einigen Tropfen der Reagenslösung versetzt, über kleiner Flamme auf einer Asbestplatte zur Trockene eingedampft und mit Eisessig wieder aufgenommen. Bei Anwesenheit von primären aromatischen Aminen treten braune, rote bis violette Färbungen auf.

Bei diesem Nachweis ist das Erhitzen unbedingt nötig, da in der Kälte keine Reaktion stattfindet.

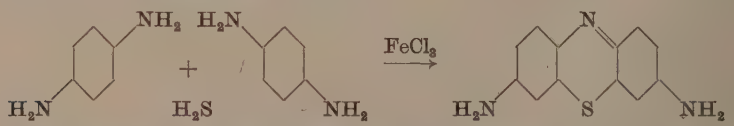
Reagenzien: 1. Gesättigte Lösung von 5-Nitroso-8-oxychinolin in Eisessig.

2. 10%ige Lösung von p-Nitrosodimethylanilin in Eisessig.

3. Eisessig.

---

[1] Zum eindeutigen Nachweis, daß es sich tatsächlich um die p-Diaminoverbindung handle, wurde als Spezialreaktion die leichte Überführbarkeit in *Lauth*sches Violett gewählt, gemäß:



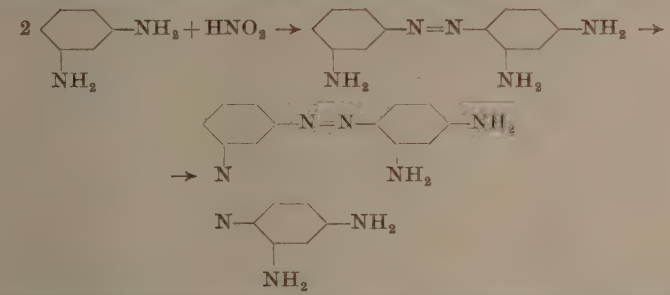
Beim Versetzen der Probe mit etwas H_2S-Wasser und einem Tropfen $FeCl_3$-Lösung tritt sehr bald Violettfärbung ein.

Bei allen besprochenen Nachweisen scheint es, daß die Reaktion umso intensiver ausfällt, je schwerer der die Aminogruppe begleitende Rest ist. Kondensierte Ringsysteme, wie Naphthylamine und Aminoanthrachinone, reagieren am besten. Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß im Falle sterischer Hinderung die Reaktionsfähigkeit sehr geschwächt, unter Umständen auch ganz aufgehoben werden kann. Als Beispiel hierfür wurden unter anderem geprüft: Monochlor- und Dichlorarsanilsäure, Trinitro- und Tribromanilin, Acridingelb.

Ebenso beeinflussen Substituenten die Reaktionsfähigkeit. Als Beispiele sind zu nennen o-, m- und p-Phenylendiamin.

Anläßlich dieser Untersuchung wurde eine Mikroreaktion zur raschen Unterscheidung der drei Phenylendiamine ausgearbeitet.

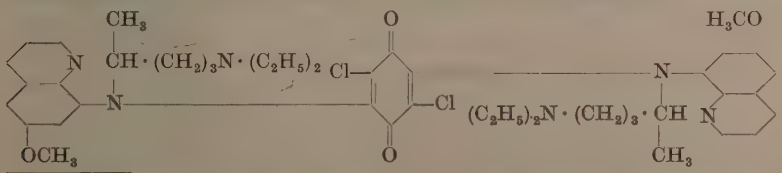
p-Phenylendiamin wird durch Überführen in *Lauth*sches Violett nachgewiesen. m-Phenylendiamin gibt mit HNO_2 Bismarckbraun, gemäß:



Die Erfassungsgrenzen betragen für p-Phenylendiamin 5 γ, m-Phenylendiamin 10 γ; o-Phenylendiamin gibt keine der beiden angeführten Reaktionen; es kondensiert aber leicht mit Phenanthrenchinon.

III. Nachweis von primären und sekundären Aminen durch Kondensation mit Chloranil.

Als letzte Reaktion auf Amine wurde die Bildung von farbigen Kondensationsprodukten mit Chloranil untersucht. Erstmalig wurde Chloranil von *Schulemann, Schönhöffer* und *Wingler* zum Nachweis von Plasmochin verwendet;[1] das sich bildende blaue Reaktionsprodukt wurde von ihnen isoliert und hierfür folgende Konstitution sichergestellt:

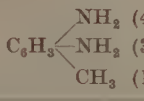
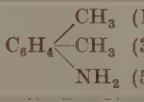
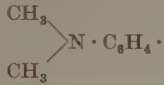
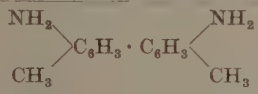
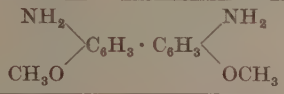
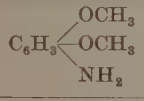
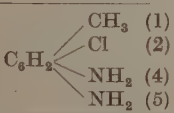
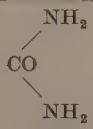
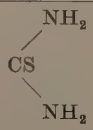


[1] Abhandlungen aus dem Gebiete der Auslandskunde. Hamburgische Universität 1927, 26 D 2, S. 507.

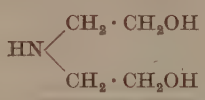
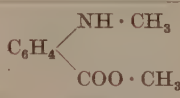
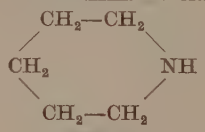
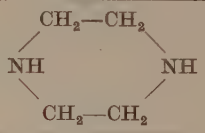
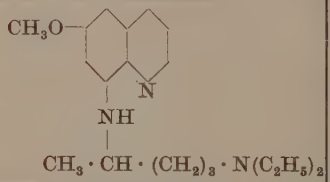
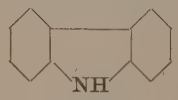
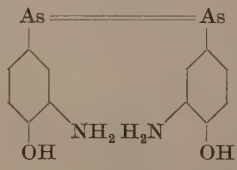
Tabelle III.

Substanz	Formel	Farbe mit Chloranil	Erfassungsgrenze in γ
Anilin	$C_6H_5 \cdot NH_2$	violett	25
Anästhesin	$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_2H_5$	violett	100
Novocain	$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$	braunrot	100
p-Nitroanilin	C_6H_4 (NO_2 (4), NH_2 (1))	rot	200
Anthranilsäure	C_6H_4 ($COOH$ (2), NH_2 (1))	violett	150
Anthranilsäure-methylester	C_6H_4 ($COO \cdot CH_3$ (2), NH_2 (1))	violett	20
p-Toluidin	C_6H_4 (CH_3 (4), NH_2 (1))	blau	10
Chlorarsanilsäure	C_6H_3 (AsO_3H_2 (4), Cl (2), NH_2 (1))	keine Reaktion	—
Dichlorarsanilsäure	C_6H_2 (AsO_3H_2 (1), Cl (3), NH_2 (4), Cl (5))	keine Reaktion	—
Tribromanilin	C_6H_2 (NH_2 (1), Br (2), Br (4), Br (6))	schwach lila	unempfindlich
Trinitroanilin	C_6H_2 (NH_2 (1), NO_2 (2), NO_2 (4), NO_2 (6))	keine Reaktion	—
o-Phenylendiamin	C_6H_4 (NH_2 (1), NH_2 (2))	schwach rotbraun	unempfindlich
m-Phenylendiamin	C_6H_4 (NH_2 (1), NH_2 (3))	keine Reaktion	—
p-Phenylendiamin	C_6H_4 (NH_2 (1), NH_2 (4))	blau	10

Fortsetzung der Tabelle III.

Substanz	Formel	Farbe mit Chloranil	Erfassungsgrenze in γ
o-Toluylendiamin		rot	10
m-Xylidin		blau	10
p-Aminodiphenyl	$C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	blau	100
N-Dimethyl-p-phenylendiamin		violett	0,2
Benzidin	$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	blau	20
o-Tolidin		blau	20
o-Dianisidin		blau	20
α- u. β-Naphthylamin	$C_{10}H_7 \cdot NH_2$	violett	40
Aminoveratrol		blau	2
4,5-Diamino-2-chlortoluol		rot	20
Colamin (Äthanolamin)	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$	rot braun	26
Harnstoff		braun	40
Thioharnstoff		rot braun	20

Fortsetzung der Tabelle III.

Substanz	Formel	Farbe mit Chloranil	Erfassungsgrenze in γ
Diäthanolamin		braun rot	40
Benzylanilin	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$	blau violett	10
Methylanthranilsäuremethylester		violett	10
Diphenylamin	$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$	blau	50
Piperidin		blau	5
Piperazin		blau violett	10
Plasmochin		blau blaugrün	1
Carbazol		violett	50
Salvarsan		braun rot	5
Pyrrol		violett	200

Es konnte nun gezeigt werden, daß auch andere primäre und sekundäre Amine farbige Kondensationsprodukte mit Chloranil liefern, die zu ihrer Identifizierung herangezogen werden können. Auch sekundäre zyklische Amine reagieren mit Chloranil.

Die Reaktion läßt sich in einfacher Weise als Tüpfelreaktion auf Papier oder im Mikrotiegel vornehmen.

Ausführung: Ein wenig der zu untersuchenden Probe wird in einem Mikrotiegel mit einem Tropfen Reagenslösung versetzt, wobei meist schon in der Kälte lebhafte Färbung eintritt; manchmal ist gelindes Erwärmen auf einer Asbestplatte über einem Mikrobrenner erforderlich.

Die Reaktion kann auch auf Tüpfelpapier ausgeführt werden; auch hierbei wird zweckmäßigerweise über einer Asbestplatte vorsichtig erwärmt.

Reagens: Gesättigte Lösung von Chloranil in Dioxan.

Um festzustellen, wie weit die Reaktion als selektiv zu betrachten ist, wurde eine Anzahl von verschiedenen Körperklassen auf ihre Reaktionsfähigkeit mit Chloranil untersucht; Aminosäuren, Eiweiß reagieren nicht, ebensowenig die von uns geprüften aromatischen und alizyklischen Kohlenwasserstoffe, bei welchen gefärbte Additionsverbindungen im Sinne von *P. Pfeiffer* möglich wären; Phenole hingegen geben rote bis violette Färbungen und stören daher die Reaktion. Auch anorganische und organische Basen führen das Chloranil in rote bis violette Umsetzungsprodukte über und dürfen daher nicht zugegen sein, ihre Salze jedoch stören nicht. Durch Neutralisieren mit Eisessig kann daher diese Störung behoben werden. Aldehyde, Zucker und Kohlehydrate sind ohne Einfluß.

Man kann durch Tränken von Tüpfelpapier mit einer Chloranillösung in Dioxan und Trocknen haltbares Reagenspapier herstellen, das besonders für klinische Versuche die Ausführung des Nachweises (z. B. bei Plasmochin) erleichtern dürfte.

Die beschriebenen Reaktionen scheinen uns vor allem zum Nachweis von Heilmitteln mit einer Aminogruppe besonders geeignet, da es in den meisten Fällen auf eine Spezifität der Reaktion nicht ankommt, sondern der Nachweis einer charakteristischen Gruppe zugleich das Vorliegen der fraglichen Substanz sicherstellt.

Über die Verwendbarkeit der Reaktion bei Stoffwechselversuchen soll zu einem späteren Zeitpunkt noch berichtet werden.

IV. Reaktion auf Eiweißsubstanzen.

Von den hier beschriebenen Reagenzien auf Amine erwies sich der p-Dimethylaminobenzaldehyd auch zum Nachweis von Eiweißstoffen als sehr gut geeignet.

Die hierbei sich abspielende Reaktion ist unbekannt, doch wäre auch hier die Bildung einer Art *Schiff*scher Basen möglich.

Ausführung der Reaktion:

Der auf Eiweiß zu prüfende Stoff wird in einem Mikrotiegel in der Kälte mit einigen Tropfen Reagenslösung versetzt und ein Tropfen rauchender Salzsäure zugefügt. Liegt Eiweiß vor, färbt es sich bald violett. Die überprüften Stoffe sowie die erzielten Erfassungsgrenzen sind in nachfolgender Tabelle ersichtlich.

Eiweißreaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd.

Substanz	Farbe	Erfassungsgrenze in γ	Substanz	Farbe	Erfassungsgrenze in γ
Peptonum siccum	violett	1	Pepsin	violett	sehr wenig empfindlich
Blutalbumin	violett	20	Albumen ovi ...	violett	30
Hautpulver	violett	100	Casein	violett	5
Edestin	violett	10	Pankreatin	violett	60

Thyreoglobulin gibt positive Eiweißreaktion, während die Reaktion mit reinem Thyroxin negativ ausfällt. Es wurden Präparate der Firma „Sanabo" für die Reaktion verwendet, ferner wurden Hypophysenpräparate (Sanabo) geprüft, die in gleicher Weise positive Eiweißreaktion ergaben.

In einem Gemisch mit Kohlehydraten läßt sich 1% Eiweiß (z. B. Edestin) noch deutlich erkennen.

Reagenzien: 1. Gesättigte Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in Eisessig.
2. Rauchende HCl.

Zusammenfassung.

An Hand einer Reihe von Beispielen wurde gezeigt, daß ein empfindlicher Nachweis auf primäre und sekundäre Amine über die Bildung gefärbter *Schiff*scher Basen mit Furfurol und p-Dimethylaminobenzaldehyd sowie durch Kupplung mit Chloranil möglich ist. Primäre aromatische Amine können durch Kondensation mit 5-Nitroso-8-oxychinolin, oder weniger empfindlich durch Nitroso-p-dimethylanilin, nachgewiesen werden. Die Reaktionen sind zufolge ihrer Einfachheit und Raschheit sehr gut zur schnellen Identifizierung von bestimmten Komponenten mit NH_2-Gruppen in Gemischen geeignet. Sie gestatten auch eine halbquantitative kolorimetrische Schätzung der vorliegenden Menge.

An dem Beispiel einer Fälschung wurde die besondere Verwendbarkeit des Nachweises in der Drogen- und Heilmittelchemie aufgezeigt.

Anschließend wurde ein neuer Nachweis auf Eiweißstoffe mitgeteilt, der neben den bereits bekannten Reaktionen mit zur Identifizierung herangezogen werden kann.

Summary.

It is possible to perform a sensitive test for primary and secondary amines, firstly, by the formation of coloured *Schiff* bases with furfural and p-dimethylamino-benzaldehyde, and secondly, by coupling the amines with chloranil. This has been demonstrated by several examples. Primary aromatic amines can be detected by condensation with 5-nitroso-8-oxyquinoline or, with lesser sensitivity, by means of nitroso-p-dimethylaniline. These reactions, being simple and quickly performed, are very suitable for quick identification, in mixtures, of certain components containing NH_2-groups. By means of these methods also the quantity of the amines present may be roughly estimated by colorimetry.

The example of an adulteration is given to demonstrate that the test may be used very successfully in the chemistry of drugs and remedies.

In addition, a new test for proteins is given which will afford another means of identification, along with the reactions already known.

Résumé.

Les auteurs trouvèrent une réaction très sensible pour décéler les amines primaires et secondaires; ces amines forment des bases de *Schiff* colorées avec le furfurol, le p-diméthylaminobenzaldéhyde et l'anil chloré. On peut déterminer les amines primaires aromatiques par condensation avec la 5-nitroso-oxychinoline ou avec la nitroso-p-diméthylaniline; mais cette réaction-ci est moins sensible. Les réactions mentionnées étant simples et permettant de travailler promptement, sont particulièrement aptes à identifier certaines combinaisons associées à des groupes de NH_2 dans un mélange. De même ces réactions permettent, grâce aux colorations qui les accompagnent, une évaluation approximative des quantités présentes.

Les auteurs démontrent, à l'aide d'un exemple que la pharmacie aussi pourrait profiter de ce nouveau test pour la recherche des falsifications.

Dans la même publication les auteurs mentionnent une nouvelle réaction qui peut servir à côté des réactions déjà connues à l'identification des proteïnes.

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien,
Vorstand: Prof. Dr. *H. Mark*.

Maßanalytische Mikrobestimmung von $^1/_{100}$ normalen Sulfatlösungen mit Natriumrhodizonat als Indikator.

Von

E. Abrahamczik und **F. Blümel.**

(Eingegangen am 14. Mai 1937.)

R. Nietzki und *Th. Benckiser*[1] sowie *F. Henle*[2] beschrieben eine intensiv rote, unlösliche Verbindung des Bariums mit Rhodizonsäure. Diese Reaktion benützte *F. Feigl*[3] zu einem Tüpfelnachweis des Bariums. *R. Strebinger* und *L. v. Zombory*[4] gründeten darauf eine maßanalytische Bestimmung von Barium- und Sulfationen, deren untere Grenze mit $^1/_2$ n angegeben wird. *J. C. Giblin*[5] setzt nicht Natriumrhodizonatlösung zu, sondern tüpfelt auf Papier, das den Indikator enthält. Auf diesem Prinzip beruhen auch teilweise die Arbeiten von *A. Mutschin* und *R. Pollak*[6], welche noch $^1/_{10}$ n-Lösungen bestimmen. In den Arbeiten der beiden Letztgenannten findet man weitere ausführliche Angaben über das einschlägige Schrifttum.

Untersuchungen über die Grundlage der Methode.

Fügt man zu einer neutralen Bariumchloridlösung einige Tropfen frisch bereiteter, zirka 0,5%iger Natriumrhodizonatlösung hinzu, so erhält man einen beständigen roten Niederschlag von Bariumrhodizonat. Säuert man die Bariumchloridlösung an und gibt dann den Indikator dazu, so tritt an der Einfallstelle Rotfärbung auf, die jedoch sofort verschwindet, die Lösung erscheint wieder farblos. Versetzt man eine Bariumchloridlösung zuerst mit Indikator und sodann mit Säure, so bleicht die zuerst entstandene Rotfärbung mehr oder weniger rasch aus. Die in Freiheit gesetzte Rhodi-

---

[1] Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 1839 (1885).
[2] Liebigs Ann. **350**, 330 (1906).
[3] Mikrochemie **2**, 187 (1924); Ztschr. analyt. Chem. **66**, 50 (1925).
[4] Ztschr. analyt. Chem. **79**, 1 (1930).
[5] Analyst **58**, 752 (1933).
[6] Ztschr. analyt. Chem. **106**, 385 (1936); **107**, 18 (1936); **108**, 8, 309 (1937).

zonsäure wird zerstört, denn es gelingt nicht mehr, durch Neutralisieren die Färbung wieder hervorzurufen.

Um diesen Einfluß der Säure genauer zu studieren, wurden Lösungen verschiedener Wasserstoffionenkonzentration hergestellt, von $p_H = 0$ bis $p_H = 4$ durch Salzsäureverdünnungen, von $p_H = 4{,}5$ bis $p_H = 8$ durch Phosphatpuffer nach *Sörensen*.

Zu je 1 ccm dieser Pufferlösungen wurde 1 Tropfen $^1/_{10}$ n-Bariumchloridlösung und 1 Tropfen des Indikators hinzugegeben. Bei den einzelnen p_H-Stufen wurde Folgendes beobachtet:

Tabelle I. Reaktion von $Ba^{\cdot\cdot}$ mit Rhodizonat$''$. Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration.

p_H	Farbe	Anmerkung
0	—	Im Augenblick des Zutropfens verschwindet die Farbe.
1	nach einigen Sekunden verschwunden	
2	verblaßt nach zirka 5 Minuten	
3	rot-ziegelrot, bleibt	
4	beständig rot	
5	beständig rot	
6	etwas blasser rot, beständig	
7	orangerosa, beständig	Leichte Ausflockung von Bariumphosphat. Nach zirka $^1/_2$ Stunde zu einem Drittel ausgebleicht.
8	gelb	Starke Ausflockung von Bariumphosphat.
> 10 (NaOH)	beim Einfallen des Indikatortropfens rot	Nach kurzer Zeit Verfärbung zu gelb.

Das Verschwinden der Farbe bei $p_H = 8$ kann mehrere Ursachen haben. Wenn Bariumphosphat in diesem p_H-Bereich schwerer löslich ist als Bariumrhodizonat, so kann keine Färbung auftreten. Es wurde daher ein Versuch in phosphatfreier Lösung angestellt. Bariumchloridlösung wurde mit Natronlauge versetzt [vorübergehende Trübung durch $Ba(OH)_2$]; mit Natriumrhodizonat trat Rotfärbung ein, die jedoch bald in gelb umschlug. Vermutlich hat sich aus dem Bariumhydroxyd Bariumcarbonat gebildet, worauf die auftretende Trübung hindeutete. Um dies sicherzustellen, wurde Bariumchloridlösung mit einem Überschuß Natriumcarbonatlösung versetzt und dann rhodizonsaures Natrium zugefügt: es

trat sofort Gelbfärbung auf. Phosphat- und Carbonationen stören daher bei der Bestimmung in alkalischer Lösung. Der für die Titration daher allein in Betracht kommende saure Bereich wurde nun einer eingehenderen Untersuchung unterzogen. Die Pufferlösungen wurden aus Natriumcitrat und Salzsäure (nach den Angaben von *Sörensen*) hergestellt. Die Wasserstoffionenkonzentrationen wurden mit Bromphenolblau und Bromkresolgrün öfter überprüft. Die Natriumrhodizonatlösung wurde frisch bereitet, indem man die ungefähr abgewogene Menge Indikator in der Achatschale mit Wasser zu einer 0,5%igen Lösung anrieb. In zwei parallelen Reihen wurde die Beständigkeit des Rhodizonats in Bariumchloridlösung und Ammonsulfatlösung untersucht. Wieder kam zu 1 ccm Pufferlösung 1 Tropfen $^1/_{10}$ n-Bariumchlorid-, bzw. $^1/_{10}$ n-Ammonsulfatlösung und nach dem Umrühren 1 Tropfen des frischen Indikators.

Tabelle II gibt über die Ergebnisse Aufschluß:

Tabelle II. Beständigkeit von Rhodizonat-Ion in saurer Lösung.

p_H	in Bariumchloridlösung (als Bariumrhodizonatfällung)		in Ammonsulfatlösung (als echt gelöstes Alkalirhodizonat)	
	Farbe beim Zutropfen des Indikators	Dauer der Färbung	Farbe beim Zutropfen des Indikators	Dauer der Färbung
1,0	rot	18—20 Sek.	rot	$^1/_2$—$^3/_4$ Sek.
1,5	rot	zirka 10 Min.	dunkles Gelb	$1^1/_2$ Sek.
2,0	rot	„ 12 „	helleres Gelb	3 Sek.
2,5	orangerot	„ 14 „	hellgelb	6—7 Sek.
3,0	orangerot	bleibend,	hellgelb	28 Sek.
3,5	orangerot	bis	hellgelb	100 „
4,0	orangerot	48 Stunden	hellgelb	mehr als 5 St.,
4,5	orangerot	beobachtet	hellgelb	langsam bleichend

Aus der Tabelle kann man entnehmen, daß bei einem p_H unter 2 sowohl das unlösliche rote suspendierte Bariumrhodizonat als auch das gelbe echt gelöste Alkalirhodizonat unbeständig sind. Im Bereich zwischen $p_H = 2$ und $p_H = 4$ ist die rote Färbung bereits beständig, während die gelbe noch verschwindet. Aus den in Tabelle I angeführten Versuchen und auch aus den Angaben in der Literatur geht deutlich hervor, daß die Titration in saurer Lösung vorzuziehen ist. In stark saurer Lösung ist aber Bariumrhodizonat zersetzlich und verschwindet auch ohne Sulfatzusatz, täuscht also Erreichen des Äquivalenzpunktes vor. Darauf sind die schlechten Ergebnisse mancher Autoren zurückzuführen.

Puffert man die Lösung mit Acetat, so wird die Wasserstoffionenkonzentration zu sehr verringert. Es erfolgt dann ein wenig scharfer Umschlag von Rot in Gelb.

Wie aus Tabelle II und noch besser aus der Abbildung 1 hervorgeht, liegt der optimale Bereich zur Ausführung der Titration um $p_H = 3$. Hier

ist das Alkalirhodizonat sehr unbeständig, das Bariumrhodizonat aber von hoher Beständigkeit. Es besteht keine Gefahr, daß das Bariumrhodizonat von selbst ausbleicht wie in stärker saurer Lösung; der Umschlag erfolgt ziemlich scharf von Rot in Farblos.

Versucht man nun eine Titration unter den geschilderten Bedingungen, so findet man einen zu niederen Sulfatgehalt und bekommt im Titrierkölbchen gelb gefärbtes Bariumsulfat. Es ist „Inaktivierung" nach *I. M. Kolthoff*[1] eingetreten, es hat sich um Bariumrhodizonatflocken eine dichte Schichte Bariumsulfat gebildet, welche die Reaktionsfähigkeit des eingeschlossenen Rhodizonats stark herabsetzt. Bei rascher Titration wird daher der Endpunkt leicht überschritten. Diesem Übelstand kann man abhelfen, indem man dafür sorgt, daß das Bariumrhodizonat und später das Bariumsulfat nicht zu grob ausfallen. Das erste erreicht man durch Verwendung von so wenig Indikator (2 bis 3 Tropfen 0,5%iger Lösung), daß er nur zur teilweisen Fällung des Bariums als Rhodizonat ausreicht. Fein verteilte Bariumsulfatfällung erreichen *Strebinger*, *Mutschin* und *Pollak* und andere Autoren durch Zusatz von Alkohol oder Aceton. Bei den unten angeführten Untersuchungen wurde Methylalkohol in großem Überschuß verwendet.

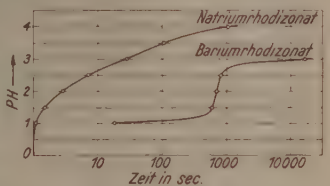


Abb. 1. Beständigkeit von Bariumrhodizonat und Natriumrhodizonat in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration.

Die Titration von Sulfatlösungen im Titrierkölbchen mit Bariumchloridlösung aus der Bürette ist bei $p_H = 3$ nicht möglich, da die durch den Puffer in Freiheit gesetzte Rhodizonsäure zersetzt wird. Es mußte also der bereits von *Strebinger* beschrittene umgekehrte Weg eingehalten werden, Bariumlösungen mit Sulfatlösung zu titrieren. Bisher verfuhr man hierzu derart, daß man die zu untersuchende Sulfatlösung in den Titrierkolben pipettierte, mit einem Überschuß gestellter Bariumchloridlösung fällte und den Überschuß von Barium mit Sulfatlösung oder Schwefelsäure aus der Bürette zurücktitrierte. Diese indirekte Bestimmungsweise hat den Nachteil, daß Sulfatlösungen unbekannter Konzentration leicht mit einem viel zu großen Überschuß von Bariumlösung gefällt werden. Der unvermeidlich größere Fehler bei der Rücktitration beeinträchtigt dann sehr die Genauigkeit der Bestimmung.

Es wurde daher folgendermaßen verfahren: In das Titrierkölbchen gibt man die gemessene Menge (zirka 3 ccm) gestellter Bariumchloridlösung, die den Puffer enthält, die dreifache Menge Methylalkohol und 2 bis 3 Tropfen Indikator. In die 5 ccm fassende Mikrobürette füllt man die zu

[1] Die Maßanalyse, II, 2. Aufl., Berlin 1931. S. 272.

bestimmende Sulfatlösung. Nur bei Serienanalysen macht sich das Ausspülen der Bürette nach jeder Bestimmung unangenehm bemerkbar. Zweckmäßig hilft man sich hier durch abwechselnde Verwendung von zwei Büretten, von denen man die eine, ohne aufgehalten zu sein, während der Titration für die folgende Bestimmung vorbereiten kann.

Reagenzien und Geräte.

Von *Natriumrhodizonat* standen zwei Präparate zur Verfügung. Das eine wurde uns von Herrn Prof. *R. Strebinger* zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle nochmals bestens danken möchten. Es ist schwarz, feinkörnig und zeigt in Lösung braune Farbe; die damit angestellte Bariumreaktion gibt einen roten Farbton. Das andere Salz ist dunkelgrün, pulverig und gibt eine orangegelbe Lösung und eine orangerote Bariumverbindung. Alle in dieser Arbeit angeführten Titrationen wurden mit der Substanz *Strebingers* ausgeführt. Das zweite Präparat ist zwar zum qualitativen Nachweis des Bariums brauchbar, zur Titration ist es aber völlig ungeeignet. Worauf diese Unterschiede beruhen, kann vorderhand noch nicht genau gesagt werden. Es sei nur auf diese wichtige Tatsache hingewiesen und auf ihre Bedeutung für das Gelingen der Titration.

Etwa 5 mg des Indikators wurden in einer Achatschale mit 1 ccm dest. Wasser verrieben und die Lösung in ein Pipettenfläschchen gebracht; sie reicht für etwa 6 bis 8 Titrationen. Da Rhodizonsäure leicht unter Ringverengerung in Krokonsäure übergeht, ist die Lösung nicht lange haltbar. Sie wurde daher stets frisch bereitet und nach längstens 2 Stunden erneuert.

$^1/_{10}$ *n-Bariumchloridlösung.* Da $^1/_{100}$ n-Bariumchloridlösung nach einiger Zeit durch Wachstum von Schimmelpilzen verdorben wird, bereitet man eine konzentriertere Stammlösung und stellt sich durch Verdünnung im Meßkolben die zur Titration benötigte Lösung her. Diese Stammlösung wurde aus „Bariumchlorid Merck pro analysi“ ($BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$) durch Lösen einer genau gewogenen Menge und Auffüllen im Meßkolben (6,110 g pro 500 ccm) hergestellt. Gravimetrische Bariumbestimmung ergab, daß sich durch Einwägen des reinen Salzes eine genau $^1/_{10}$ n Lösung herstellen läßt.

Citrat-Salzsäure-Pufferlösung von $p_H = 3$. Es wurden vier verschiedene Pufferlösungen versucht: *Sörensen*-Puffer, Puffer aus tertiärem Natriumcitrat und Salzsäure, aus Citronensäure und Ammoniak und Ammoncitrat und Salzsäure. Aus den Untersuchungen von *A. Mutschin* und *R. Pollak* geht hervor, daß Zusatz von Chlorion den Umschlag deutlicher macht. Ferner fanden sie, daß Ammonsalze wenig, Natriumsalze mehr und Kaliumsalze am stärksten die Umsetzung von Bariumion mit Sulfation verzögern. Unter den von uns eingehaltenen Titrationsbedingungen ($p_H = 3$ und Überschuß von Methylalkohol) zeigt sich kein Unterschied

zwischen Na- und NH_4-Salzen; die Anwesenheit von Chlorionen ist aber unumgänglich nötig. Citronensäure-Ammoniakpuffer wurde deshalb nicht weiter verwendet. Am einfachsten stellt man sich den Puffer aus dem gewöhnlichen käuflichen tertiären Natriumcitrat und Salzsäure her. Man löst 7,00 g Citrat und 460 ccm $^1/_{10}$ n-HCl zu 500 ccm und prüft das p_H mit Bromphenolblau (grüngelb).

Gepufferte $^1/_{100}$ n-Bariumchloridlösung. Für die Bestimmung stellt man sich aus den beiden vorgehend besprochenen Lösungen eine Mischung her. 10,0 ccm $^1/_{10}$ n-Bariumchloridlösung und 25 ccm Citrat-Salzsäurepuffer werden auf 100 ccm aufgefüllt.

Methylalkohol. Es genügt der käufliche Methylalkohol. Auch Äthylalkohol (*Strebinger*) oder Aceton (*Mutschin* und *Pollak*) kann man verwenden. Da der Alkoholverbrauch groß ist, empfiehlt es sich, die Titrationslösungen zu sammeln und daraus durch Destillation den Alkohol zurückzugewinnen (vgl. auch *Mutschin* und *Pollak*). Die Bariumchlorid-Pufferlösung mit Methylalkohol zu bereiten, ist nicht ratsam. Durch Verdunsten des Alkohols ändert sich zu leicht der Titer.

$^1/_{100}$ n-Ammonsulfatlösung. Diese bei der Ausarbeitung der Methode verwendete Lösung wurde aus einer $^1/_{10}$ normalen Vorratslösung hergestellt, die durch Lösen von 0,660 g getrocknetem Ammonsulfat Merck p. a. zu 100 ccm bereitet wurde. Auch diese Lösung wurde gravimetrisch überprüft.

Geräte. Zur Titration wurden 5 ccm fassende Mikrobüretten verwendet, bei denen 1 ccm eine etwa 7 bis 8 ccm hohe Säule bildet, und 50 ccm fassende Erlenmeyerkölbchen. Zum Auffüllen der Sulfatlösungen wurden Meßkolben verwendet, die etwa 10 ccm fassen. Sie besitzen einen 2,5 bis 3 mm weiten Hals mit Teilung (20 Teilstriche) und einen Kropf, der das Durchmischen ermöglicht. Gefüllt werden sie durch einen kleinen, bis zum Kolbenboden reichenden Trichter. Sie werden bis zu einem beliebigen Teilstrich aufgefüllt und aus einer Eichkurve der der herrschenden Temperatur entsprechende Inhalt abgelesen.

Titration von $^1/_{100}$ n-Bariumchlorid- mit $^1/_{100}$ n-Ammonsulfatlösungen.

Der Vorgang bei der Bestimmung ist folgender: Aus einer Pipette oder Mikrobürette wird die gepufferte $^1/_{100}$ n-Bariumchloridlösung in das Titrationskölbchen abgemessen (zirka 3 ccm). Dazu kommen zirka 10 ccm Methylalkohol und 2 bis 3 Tropfen des frisch bereiteten Indikators. Die Lösung nimmt einen purpurroten Farbton an, der von dem feinst ausgeflockten Bariumrhodizonat stammt. Aus einer Bürette läßt man nun die Sulfatlösung zufließen. Anfangs setzt man die Lösung halbkubikzentimeterweise zu. Sobald sich die Färbung aufzuhellen beginnt, setzt man nur mehr Zehntelkubikzentimeter zu. Die Farbe der Lösung wird mehr orangerot und geht bei weiterem tropfenweisen Zusatz der Sulfatlösung

mit verhältnismäßig gut sichtbarem Umschlag in einen ganz schwach bläulichen Farbton über. Dieser Endpunkt der Titration ist bei größerer Übung auf halbe Tropfen genau feststellbar. Die ganze Lösung enthält gleichmäßig verteiltes Bariumsulfat. Wer mit der Methode noch nicht vertraut ist, wird sich anfangs mit einer Vergleichslösung behelfen. Bei einiger Übung jedoch wird man auf eine derartige Lösung verzichten, zumal sich diese durch das allmählich sich zu Boden setzende Bariumsulfat in der Farbe ändert und zum exakten Vergleich nach einer Viertelstunde Stehen nicht mehr gebrauchen läßt. Für eine Bestimmung unter den geschilderten Bedingungen kommt eine Mindestdauer von 9 bis 10 Minuten in Betracht. Die Angabe einer oberen Grenze der Titrationsdauer ist überflüssig, da die rote Farbe Beständigkeit zeigt.

Unter diesen Bedingungen ausgeführte Titrationen geben brauchbare Resultate, wie Tabelle III zeigt. Nur in ganz seltenen Fällen übersteigt der Fehler 1%.

Tabelle III.

$^1/_{100}$ n-$BaCl_2$ + + Puffer (p_H – 3) ccm	CH_3OH ccm	Indikator Tropfen	$^1/_{100}$ n-$(NH_4)_2SO_4$ ccm	berechnet SO_4 mg	gefunden SO_4 mg	Δ SO_4 mg	Fehler %
$2{,}98_0$	ca. 3 fache Menge der $BaCl_2$-Lösung	3	$2{,}97_0$	1,432	1,427	— 0,005	— 0,4
$2{,}99_0$		3	$2{,}99_5$	1,437	1,439	+ 0,002	+ 0,2
$3{,}01_0$		3	$3{,}02_0$	1,447	1,451	+ 0,004	+ 0,3
$3{,}18_5$		4	$3{,}18_0$	1,531	1,528	— 0,003	— 0,2
$3{,}22_0$		4	$3{,}21_5$	1,548	1,545	— 0,003	— 0,2
$3{,}21_0$		4	$3{,}2_0$	1,543	1,538	— 0,005	— 0,3
$3{,}43_0$		4	$3{,}45_0$	1,648	1,658	+ $0{,}01_0$	+ 0,7
$3{,}25_5$	12	3	$3{,}28_0$	1,564	1,576	+ 0,012	+ 0,8
$3{,}05_5$	12	1	$3{,}05_0$	1,471	1,466	— 0,005	— 0,2
$3{,}71_0$	11	2	$3{,}72_0$	1,783	1,788	+ 0,005	+ 0,2
$3{,}70_5$	10	2	$3{,}68_0$	1,781	1,769	— 0,012	— 0,8
$4{,}69_0$	10	2	$4{,}72_0$	2,254	2,269	+ 0,015	+ 0,7
$3{,}34_0$	10	2	$3{,}36_0$	1,605	1,615	+ 0,010	+ 0,6
$3{,}44_0$	10	2	$3{,}42_0$	1,653	1,643	— 0,010	— 0,6
$3{,}76_5$	10	3	$3{,}77_0$	1,809	1,812	+ 0,003	+ 0,2

Schwefelmikrobestimmungen in organischen Substanzen.

Die in Tabelle III zusammengestellten Werte ermutigten, die Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen zu versuchen. Selbstverständlich ist, daß sich die erhaltenen Werte mit exakt nach gravimetrischer Methode bestimmten an Genauigkeit nicht messen können. Doch bietet die Titration den Vorteil der viel rascheren Durchführbarkeit. Vor der maßanalytischen Bestimmung nach *A. Friedrich* hat die Rhodizonatmethode voraus, daß sie auch bei Anwesenheit von Jod ausführbar ist, da Jodidion die Rhodizonattitration nicht stört.

Bei den folgenden Untersuchungen wurden zu einer Verbrennung 3 bis 10 mg Substanz eingewogen (je nach Schwefelgehalt). Die Verbrennung, Prinzip *Pregl-Dennstedt*,[1] wurde im Perlenrohr nach *Friedrichs*[2] Ausführungsvorschrift vorgenommen. Die vereinigten Spülwässer wurden mit Ammoniak in geringem Überschuß versetzt und auf dem Wasserbad eingedampft. Nach dem Aufnehmen mit Wasser leert man die Lösung in ein 10 ccm fassendes Meßkölbchen, füllt auf und bringt die Lösung in eine Mikrobürette. Statt im Meßkolben aufzufüllen, kann man auch den Rückstand der vollständig zur Trockne eingedampften Lösung mit genau 10 ccm Wasser aufnehmen und davon die Bürette füllen. Mit dem bei Verbrennung von 3 bis 10 mg Substanz gebildeten Sulfat können 2 bis 3 Titrationen ausgeführt werden, so daß für eine Bestimmung 1 bis 3 mg Substanz genügen. Die Titration erfolgt, wie im vorhergehenden Abschnitt angegeben wurde. Die Berechnung des Schwefelgehaltes in Prozenten ergibt sich aus der Tatsache, daß 1 ccm $^1/_{100}$ n-Bariumchloridlösung 0,1603 mg S entspricht, wie folgt:

$$\% \text{ S} = \frac{0{,}1603 \cdot a \cdot b \cdot F_b}{c \cdot E}$$

Hierbei bedeuten: a = Meßkolbeninhalt in ccm;
b = ccm Bariumchloridlösung im Titrierkolben;
F_b = Faktor der Bariumchloridlösung;
c = verbrauchte ccm der Sulfatlösung;
E = Einwaage in mg.

Als Beleg für die Leistungsfähigkeit der Methode seien einige Ergebnisse angeführt:

Tabelle IV.

Substanz	Einwaage mg	S berechnet %	S gefunden %	Fehler %
1. Thioharnstoff	3,517	42,12	42,35	+ 0,23
2. Ammoniumsulfocyanat	3,614	42,12	42,30	+ 0,18
			42,13	+ 0,01
3. Diäthylsulfondimethylmethan (Sulfonal)	5,364	28,10	28,01	— 0,09
			28,22	+ 0,12
4. Diäthylsulfonmethyläthylmethan (Trional)	4,863	26,46	26,38	— 0,08
5. Phenyldimethylpyrazolonmethylaminomethansulfonsaures Natrium (Novalgin)	12,285	9,62	9,59	— 0,03
			9,70	+ 0,08

[1] *F. Pregl*: Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl. 1930.
[2] Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse. Wien. 1933.

Bei der zuletzt angeführten Substanz — Novalgin — ist es jedoch notwendig, das Verbrennungsröhrchen, in dem sich Natriumsulfat gebildet hat, ebenfalls mit Wasser zu reinigen, welches mit den Waschwässern des Perlenrohres vereinigt weiterverarbeitet wird.

Titration von freier Schwefelsäure.

Da die Titration $^1/_{100}$ n neutraler Ammonsulfatlösungen brauchbare Werte ergab, galten die nächsten Versuche der Titration schwach saurer Sulfatlösungen und freier Schwefelsäure. Die Titration erfolgt unter den gleichen Bedingungen, wie sie oben angegeben wurden. Die in der Bariumchloridlösung vorhandene Citratmenge genügt, um die freie Säure abzupuffern. Die Bestimmung $^1/_{100}$ n freier Schwefelsäure ergab folgende Werte:

Tabelle V.

$^1/_{100}$ n-$BaCl_2$ + + Puffer ccm	CH_3OH ccm	Indikator Tropfen	$^1/_{100}$ n-H_2SO_4 ccm	SO_4'' berechnet mg	SO_4'' gefunden mg	Δ SO_4'' mg	Fehler %
1. $3{,}27_0$	10	3	$3{,}30_0$	1,609	1,624	+ 0,015	+ 0,9
2. $3{,}42_5$	10	3	$3{,}45_5$	1,686	1,700	+ 0,014	+ 0,8
3. $3{,}51_0$	10	3	$3{,}53_0$	1,728	1,737	+ 0,009	+ 0,5
4. $2{,}53_0$	7	2	$2{,}53_0$	1,245	1,245	± 0	± 0
5. $2{,}66_0$	8	2	$2{,}65_5$	1,309	1,307	— 0,002	— 0,2
6. $3{,}09_0$	9	3	$3{,}08_0$	1,521	1,516	— 0,005	— 0,3
7. $3{,}03_5$	9	3	$3{,}03_5$	1,494	1,494	± 0	± 0

Titration von $^1/_{100}$ n-Sulfatlösungen bei Gegenwart störender Kationen.

In der ersten Arbeit von *A. Mutschin* und *R. Pollak*[1] sind die Reaktionen der Rhodizonsäure mit verschiedenen Kationen übersichtlich zusammengestellt. Die Eigenfarbe vieler Ionen oder die Farbe ihrer Rhodizonate erschweren oder verhindern die Titration von Sulfaten dieser Metalle.

In langwieriger Trennungsarbeit müssen diese störenden Ionen entfernt werden, was oft nicht durch eine einzige analytische Operation erreicht werden kann.

Um diesem Übelstand abzuhelfen, wurden diese Lösungen durch ein Permutitfilter filtriert. Der Permutit adsorbiert die Kationen und gibt dafür äquivalente Mengen Natriumion an die Lösung ab. Unter Einhaltung bestimmter Bedingungen (vgl. *A. Bahrdt*[2]) wird die Konzentration der Anionen nicht geändert. Verwendung fand ein Permutit von der I. G. Farbenindustrie-A. G. in einem Filter nach Art des Cadmiumreduktors.

[1] Ztschr. analyt. Chem. **106**, 385 (1936); **107**, 18 (1936); **108**, 8, 309 (1937).
[2] Ztschr. analyt. Chem. **70**, 109 (1927).

Man kann auch einen alten *Friedrich*schen Absorptionsapparat[1] für die Mikro-C-H-Bestimmung (Stabform) verwenden. Durch seinen symmetrischen Bau bietet er den Vorteil, daß der Permutit, in entgegengesetzter Strömungsrichtung mit Natriumchloridlösung durchgewaschen, rasch wieder die adsorbierten Kationen abgibt.

Versuche mit Zinksulfatlösung ergaben:

nicht permutiert:	0,6422 mg SO_4''/ccm	0,6408 mg SO_4''/cm.
permutiert:	0,6403 mg SO_4''/ccm	0,6413 mg SO_4''/ccm.

In einer folgenden Arbeit werden weitere Versuche mit Permutit und Anwendungsbeispiele für die Titration mitgeteilt werden.

An dieser Stelle sei es uns gestattet, Herrn Prof. *H. Mark* für sein Interesse und die Ermöglichung dieser Arbeit ergebenst zu danken.

Zusammenfassung.

Bei der Titration von Bariumlösung mit Sulfatlösung mit Natriumrhodizonat als Indikator ist bei neutraler Reaktion Bariumrhodizonat zwar beständig, der Umschlag erfolgt aber wenig scharf von Rot in Gelb. In saurer Lösung wäre der Umschlag von Rot in Farblos genügend genau, Bariumrhodizonat verschwindet hier aber auch ohne Sulfatzusatz, da die in Freiheit gesetzte Rhodizonsäure zerstört wird.

In der Pufferung auf $p_H = 3$ mit Citratpuffer wurde ein Weg gefunden, die Vorteile beider Ausführungsarten unter Vermeidung der Nachteile zu vereinigen. Der Umschlag erfolgt von Rot in Farblos, während Bariumrhodizonat fast unbeschränkt beständig ist. Die Titration von $^1/_{100}$ n-Ammonsulfatlösungen wird beschrieben und ihre Anwendung auf die Schwefelbestimmung in der organischen Elementaranalyse versucht, ferner werden Vorschriften für die Titration saurer Sulfatlösungen bzw. freier Schwefelsäure gegeben. Bei Anwesenheit störender Kationen werden diese durch Permutit adsorbiert.

Summary.

When a barium salt solution is titrated with a sulphate solution, sodium rhodizonate being used as an indicator, the change from red to yellow is far from being sharp altough barium rhodizonate is stable in a neutral medium. The change from red to colourless would be distinct enough in an acid solution but barium rhodizonate disappears, in this case, even without sulphate being added since the rhodizonic acid set free is destroyed.

A way, however, has been found to combine the advantages of both techniques and to avoid the inconvenients at the same time. It consists in establishing a $p_H = 3$ by means of citrate buffer. Thus, there is not only a change from red to colourless but also barium rhodizonate keeps nearly indefinitely. The titration of 0,01 n ammonium sulphate solutions is described

[1] Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse. Wien. 1933.

and it is tried to apply it for sulphur determination in organic elementary analysis. Besides, prescriptions are given for the titration of acid sulphate solutions or free sulphuric acid. Interfering kations, when present, are adsorbed by permutite.

Résumé.

Si l'on emploie du rhodizonate de sodium comme indicateur pour titrer une solution de barium avec une solution de sulfate, on trouve que le rhodizonate de barium reste stable en milieu neutre; mais alors le virage du rouge au jaune n'est pas très net. Dans une solution acide le virage du rouge à l'incolore serait assez net, mais en milieu acide le rhodizonate de barium disparaît même si l'on n'ajoute pas de sulfate, car l'acide rhodizonique, qui se forme, est décomposé tout de suite.

En tamponnant avec un tampon citrate, on trouva un chemin pour réunir les avantages des deux méthodes tout en en évitant les inconvénients. Le virage se fait du rouge à l'incolore et le rhodizonate de barium reste presque stable. La titration de solutions de sulfate d'ammonium N/100 est décrite; en outre, on essaye de l'employer pour la recherche du soufre dans l'analyse élémentaire organique et on donne des prescriptions pour la titration de solutions de sulfates acides et de l'acide sulfurique. En présence de cations, qui pourraient troubler la réaction, il est nécessaire d'adsorber ces cations avec de la permutite.

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Wien, Vorstand: Prof. Dr. *E. Abel.*

Notiz zum mikrochemischen Halogennachweis.

Von

F. Halla und F. Ritter.

(Eingegangen am 19. März 1937.)

Merkwürdigerweise ist bisher kein bequemer mikrochemischer Nachweis der anorganisch gebundenen Halogene angegeben worden. Im folgenden wird ein einfacher Mikronachweis für Chlor, Brom und Jod beschrieben, der zwar hinsichtlich seiner allgemeinen Anwendbarkeit gewissen Einschränkungen unterliegt, aber durch geringe Abänderungen wohl für alle Fälle brauchbar gemacht werden kann. Die Methode beruht darauf, daß durch Erhitzen der Halogenide mit konz. Salpetersäure die Halogene bzw. die Halogenwasserstoffe in Freiheit gesetzt werden, die in saurer Silbernitratlösung aufgefangen und an ihren Silbersalzniederschlägen und an deren Verhalten gegenüber Ammoniak erkannt werden können.

Zur Ausführung eignet sich die von *F. Feigl*[1] beschriebene Form des Zersetzungsgefäßes, in das man 2 bis 4 Tropfen rauchender Salpetersäure und einen Tropfen (0,03 ccm) der Probe einbringt. Der Glasknopf des eingeschliffenen Aufsatzstückes wird mit einer angesäuerten Silbernitratlösung benetzt, so daß ein Tropfen hängen bleibt. Beim vorsichtigen Erhitzen des Inhaltes des Röhrchens bildet sich Halogen bzw. Halogenwasserstoff oder Nitrosylchlorid; diese lösen sich im Tropfen und bilden Silberhalogenid, das man sichtbar macht, indem man den Tropfen auf einer Platte aus schwarzem Glas oder einer mit schwarzem Papier unterlegten Klarglasplatte abstreift. Die Erfassungsgrenze liegt unter 1 γ.

[1] Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., Leipzig, 1935, S. 139.

Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes.[1]

Von

P. Haas.

I. Anorganische (präparative und analytische) Chemie.[2]

Lemoigne, M., Monguillon, P. und *Desveaux, R.* (vorgelegt von *G. Bertrand*): Caractérisation et microdosage des nitrates. Compt. rend Acad. Sciences **204**, 683 (1937).

Lindner, J., Wirth, W. und *Zaunbauer, B.* (Pharm.-chem. Labor. d. Univ. Innsbruck): Über aromatische Halogenphosphine und ihre Eignung zur maßanalytischen Wasserbestimmung. Monatsh. Chem. **70**, 1 (1937).

Möller, K. O. und *Stefansson, Kristinn* (Pharmakol. Inst. der Univ. Kopenhagen): Die quantitative Bestimmung kleiner Blausäuremengen. Biochem. Ztschr. **290**, 44 (1937).

Murty, G. V. L. N. und *Gopalarao, G.* (Waltair, Indien; Andhra University, Chem. Laboratories): Kolorimetrische Bestimmung von Nitraten. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **231**, 298 (1937).

Van Nieuwenburg, C. J. [Vortrag bei der Gründung der Österr. Mikrochem. Ges. (27. IV. 1936, Wien) und der Societas Microchemica Č. S. R. (25. IV. 1936, Prag)]: „Warum und wann Mikrochemie?" Mikrochemie **21**, 184 (1937).

Platonow, M. S., Krivošlykov, N. F. und *Marakajev, A. A.* (Lab. f. Mineraltechnologie LKChTI): Neue qualitative Reaktionen auf Niob

---

[1] 2. März 1937 bis 15. Mai 1937 (II. Teil). — Hier werden nur Arbeiten angeführt, die methodisch Neues bieten oder alte Arbeitsweisen in neuer Anordnung enthalten. Arbeiten, die wohl neue Ergebnisse irgendwelcher Art bringen, aber mikromethodisch nichts Neues bieten, werden nicht berücksichtigt.

[2] *Durchgesehen werden*: Mikrochem.; Monatsh. Chem.; Ber. Dtsch. Chem. Ges.; Ztschr. anorgan. allg. Chem.; Ztschr. analyt. Chem.; Ztschr. physikal. Chem.; Angew. Chem.; Chem. Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Journ. prakt. Chem.; Naturwiss.; Helv. chim. Acta; Rec. Trav. chim.. Pays-Bas; Chem. Weekbl.; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. (russ.); Journ. chem. Soc. London; Nature; Compt. rend. Acad. Sciences; Bull. Soc.chim. France; Gazz. chim. Ital.; Journ. Amer. chem. Soc.; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Journ. Indian chem. Soc.; Bull. chem. Soc. Japan; Journ. Soc. chem. Ind. Japan; Tôhoku Sci. Rep., I. Ser.; Inst. Phys. Chem. Research, Japan, Sci. Papers.

und Tantal. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. (russ.) Journ. allg. Chem. (6) **68**, 1815 (1936).

Rank, V. (Pharmaz.-chem. Labor. d. Univ. Innsbruck): Über den Einfluß der Ablaufzeit und des Nachlaufes auf die Messungen mit Büretten. Mikrochemie **21**, 231 (1937).

Rogers, L. H. und *Gall, O. E.* (Univ. of Florida Agric. Exp. Station, Gainesville, Fla.): Microdetermination of zinc. Comparison of spectrographic and chemical method. Ind. engin. Chem. Analyt. Ed. **9**, 42 (1937).

Rosenthaler, L. (Bern): Kleine mikrochemische Beiträge XIV. Mikrochemie **21**, 215 (1937).

Schleicher, A. und *Laurs, Lore* (Aachen): Qualitative Mikroanalyse durch Elektrolyse und Spektrographie. Fällungen an der Quecksilberelektrode. Ztschr. analyt. Chem. **108**, 241 (1937).

Servigne, M. (vorgelegt von *G. Urbain*): Sur une méthode sensible pour la recherche de traces d'éléments de terres rares. Compt. rend. Acad. Sciences **204**, 863 (1937).

Thomson, Th. A. (Microchemical Bureau, Dunedin, New Zealand): Coloriscopic investigations. Mikrochemie **21**, 209 (1937).

Tschirch, E. (*Falkenhain-Finkenkrug*): Fortschritte in der analytischen Chemie durch komplexe Verbindungen. Chem.-Ztg. **61**, 225 (1937). Übersicht.

II. Physikalisch-chemische und physikalische Methoden.[1]

Laurie, A. P. (Mitgeteilt v. Sir *R. Robertson*, F. R. S.): The refractive index of a solid film of linseed oil. Rise in refractive index with age. Proceed. Roy. Soc. Ser. A. **159**, 123 (1937).

Lottermoser, A. und *Ghose, A. K.* (Inst. f. Kolloidchem. d. Techn. H., Dresden): Potentiometrische Titrationen von Natriumsalzen der Fettsäuren. Kolloidchem. Beih. **45**, 253 (1937).

Lottermoser, A. und *Frotscher, H.* (ebenda): Leitfähigkeits- und Potentialmessungen an höheren Alkyl-Pyridinium-Chloriden. Kolloidchem. Beih. **45**, 304 (1937).

Lottermoser, A. und *Flammer, H.* (ebenda): Über die Dispergierung von Kalkseifen mittels anionaktiver Fettstoffe. Kolloidchem. Beih. **45**, 359 (1937).

McGillavry, D. (New York City, Columbia Univ., Dept. of Chemistry; Cambridge, The Univ., Dept. of Colloid Science): Separation of isotopes by diffusion in fast streaming mercury vapour. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 330 (1937). Mikrophotometrische Messungen.

Maxted, E. B. und *Evans, H. C.* (Armstrong Coll., Univ. of Durham, Newcastle-upon-Tyne): Catalytic toxicity and chemical structure. Part I. The relative toxicity of sulphur compounds in catalytic hydrogenation. Journ. Chem. Soc. London **1937**, 603. Gifte in Mikromengen.

[1] *Durchgesehen werden*: Die unter I angeführten Zeitschriften.

Mayer, Nélicia (Institut de Biologie physico-chimique; keine Ortsangabe): Le potentiel d'oxydoréduction de l'acide réductinique. Journ. chim. physique **34**, 109 (1937).

Okabe, K. und *Titani, T.* (Physik.-chem. Lab. d. Kais. Univ. Osaka; Schiomi-Inst. f. phys. u. chem. Forschung): Über den Gehalt der atmosphärischen Feuchtigkeit an schwerem Wasser. Bull. chem. Soc. Japan **12**, 11 (1937).

Orr, W. J. C. und *Butler, J. A. V.* (King's Buildings, Edinburgh): The kinetic and thermodynamic activity of protons and deuterons in water-deuterium oxide solutions. Journ. Chem. Soc. London **1937**, 330.

Paneth, F. A. (The sixth Liversidge Lecture, Chem. Soc., 10. Dec. 1936, London): Study of transmutation in the chemical laboratory. Journ. Chem. Soc. London **1937**, 642.

Pavelka, F. und *Kirigin-Mardegani, J.* (Chem. u. phys. Lab. des Radiowerkes E. Schrack A. G., Wien): Physikalische Methoden II: Die Dielektrizitätskonstante. II. Mikrochemie **21**, 273 (1937).

Pinkus, A. und *Timmermans*, Mlle. *M. A.* (Univ. de Bruxelles, Fac. des Sciences): Sur la solubilité du chlorure d'argent dans les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique et des chlorures alcalins. Bull Soc. chim. de Belg. **46**, 46 (1937). Tyndallmetrische Messungen in Lösungen von 0,001—1 m-HCl. Gemessene Löslichkeiten im Bereich von $x \cdot 10^{-5}$ bis $x \cdot 10^{-7}$.

Robinson, R. A. und *Davies, C. W.* (The Univ. of Birmingham, Edgbaston): The conductivity of univalent electrolytes in water. Journ. Chem. Soc. London **1937**, 574. Zum Teil Messungen in verdünnten Lösungen, 0,01 n und darunter.

Schuhknecht, Dr. *W.* (Chem. Abt. des Phys.-chem. Inst. d. Univ. Leipzig): Spektralanalytische Bestimmung von Kalium. Angew. Chem. **50**, 299 (1937).

Schulz, G. V. und *Husemann E.* (Chem. Lab. d. Univ., Freiburg i. Br.): Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. I. Die Polymerisation von reinem Styrol durch Wärme. 146. Mitt. über hochpolymere Verbindungen. Ztschr. physikal. Chem., A., **178**, 187 (1936). Zum Teil mit Halbmikromengen.

Scott Blair, G. W. (Physik. Abt. d. Rothamsted Exp. Station, Harpenden, Engl.): Ein Mikroviskosimeter für Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten. Kolloid-Ztschr. **78**, 231 (1937). Druckfehlerberichtigung.

Semerano, G. und *Bettinelli, G.* (Padua, Istit. di Chim. Fisica della R. Univ.): Il potenziale elettrochimico di riduzione degli acidi maleico e fumarico. Gazz. chim. Ital. **66**, 744 (1936).

Siebenmann, Ch. (Connaught Laboratories, Univ. of Toronto, Canada): Refractometric methods for determining total protein. Biochemical Journ. **31**, 205 (1937).

Suhrmann, Prof. Dr. *R.* (Physik.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch. u. d. Univ. Breslau): Lichtelektrische Zellen und ihre Anwendung in der chemischen Industrie. Chem.-Ztg. **61**, 245 (1937). Übersicht.

Sunderman, F. W. und *Razek, J.* (John Herr Musser Dept. of Research Medicine and the Randal Morgan Lab. of Physics, Univ. of Pennsylvania, Philadelphia): Spectrophotometric studies of the color development in the analysis of sugar by the *Benedict* method and of cholesterol by the *Liebermann-Burchard* reaction. Journ. biol. Chemistry **118**, 397 (1937).

III. Organische Chemie (präparativ und analytisch).[1]

Langenbeck, W., Weschky, L. und *Gödde, O.* (Chem. Inst. d. Univ. Greifswald): Über organische Katalysatoren. XVI. Mitt.: Künstliche Dehydrasen III. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 672 (1937).

Lohaus, H. und *Steiner, M.* (Lab. f. org. Chem. u. botan. Inst. d. Techn. Hochsch. Stuttgart): Die Kennzeichnung der isomeren Piperinsäuren mittels mikrochemischer Methodik. Mikrochemie **21**, 159 (1937).

Marker, R. E., Kamm, O. und *McGrew, R. V.* (School of Chemistry and Physics of the Pennsylvania State College; Parke, Davis & Company Research Laboratories, Detroit, Mich.): Sterols IX. Isolation of epi-Pregnanol-3-one-20 from human pregnancy urine. Journ. Amer. Chem. Soc. **59**, 616 (1937). Enthält halbmikropräp. Angaben.

Miller, H. S. (Columbia Univ., New York, N. Y.): Effect of time on the iodometric method of sugar analysis. Ind. engin. Chem. Analyt. Ed. **9**, 37 (1937). Grenzfall von Halbmikro- und Makroanalyse.

Neumann, F. (Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie, Abt. *Heß*, Berlin-Dahlem): Methoxylbestimmung bei hochmethylierten Kohlehydraten. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 734 (1937).

Neumann, F. und *Heß, K.* (ebenda): Nachweis kleinster Mengen endständiger Gruppen bei Polysacchariden. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 721 (1937).

Plattner, Pl. A. und *Pfau, A. St.* (Genf-Vernier, Lab. der Firma L. Givaudan & Cie): Zur Kenntnis der flüchtigen Pflanzenstoffe. V. Über die Darstellung des Grundkörpers der Azulenreihe. Helv. chim. Acta **20**, 224 (1937). Eine halbmikropräparative Angabe.

Richter, D. und *Blaschko, H.* (The Biochemical Laboratory and Physiological Lab., Cambridge, Engl.): An oxidation product of adrenaline. Journ. Chem. Soc. London **1937**, 601. Mikropräparativ.

Rosenthaler, L. (Bern): Kleine mikrochemische Beiträge XIV. Mikrochemie **21**, 215 (1937).

Roth, H. (Kaiser Wilhelm-Inst. f. med. Forschung, Heidelberg, Inst. f. Chem.): Mikro-Bestimmung des Rubidiums und Caesiums in organischen Verbindungen. Mikrochemie **21**, 227 (1937).

Ruzicka, L. und *Giacomello, G.* (Org.-chem. Lab. der Eidgen. Techn. Hochsch., Zürich): Polyterpene und Polyterpenoide CX. Überführung des Gypsogenins in Hederagenin. Helv. chim. Acta **20**, 299 (1937). Eine halbmikropräp. Angabe.

[1] *Durchgesehen werden*: „Ann. Chem." und alle unter I angeführten Zeitschriften mit Ausnahme von „Ztschr. anorgan. allg. Chem.". Siehe auch unter IV, VI, VII.

Ruzicka, L., Furter, M. und *Leuenberger, H.* (ebenda): Polyterpene und Polyterpenoide CXI. Über die Bruttoformel der Glycyrrhetinsäure. Helv. chim. Acta **20**, 312 (1937). Zum Teil mikrochemisch.

Smith, S. und *Timmis, G. M.* (Wellcome Chemical Works, Dartford, England): The alkaloids of ergot. Part VIII. New alkaloids of ergot: Ergosine and ergosinine. Journ. chem. Soc. London **1937**, 396. Eine halbmikropräparative Angabe.

Stodola, F. H. (Dept. of Chemistry, Yale Univ., New Haven, Conn.): Micro determination of hydroxyl- and amino-groups. Mikrochemie **21**, 180 (1937).

Strepkov, S. M. (Univ. Samarkand, USSR.): Bestimmung von Glucose mit Bichromat. Biochem. Ztschr. **290**, 91 (1937).

Surmatis, J. D. und *Willard, M. L.* (School of Chemistry and Physics, The Pennsylvania State Coll.): Microscopic tests for amino acids. Mikrochemie **21**, 167 (1937).

Thorpe, W. V. und *Tecwyn, W. R.* (Univ. of Birmingham, Engl.): Glucovanillin and a colour reaction for vanillin. Journ. chem. Soc. London **1937**, 494.

Voß, W. und *Pfirschke, J.* (Org.-chem. Inst. d. Univ. u. Techn. H., Breslau): Ein Halbmikro-Verfahren zur Bestimmung von Hexuronsäuren. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 631 (1937).

Wanag, G. und *Lode, A.* (Synthet. Lab. der Univ. Riga, Lettland): Verwendung von 2-Nitro-indandion-(1,3) für die Isolierung und Identifizierung organischer Basen. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 547 (1937). Einige der Basen in sehr großen Verdünnungen.

Wessely, F. und *Jentsch, K.* (II. Chem. Univ.-Inst., Wien): Zur Kenntnis der Bitterstoffe der Colombowurzel. V. Monatsh. Chem. **70**, 30 (1937). Zum Teil mikropräparativ.

Wieland, H. und *Wieland, Th.* (Chem. Lab. der Bay. Akad. Wiss., München): Zur Kenntnis der Krötengiftstoffe X. Die Konstitution des Bufothionins. Ann. Chem. **528**, 234 (1937). Zum Teil mikropräparativ.

Zerbey, Margaret E., Orinick, M. T. und *Willard, M. L.* (School of Chemistry and Physics, The Pennsylvania State Coll.): Comparative microscopic tests of anabasine and its related compounds, its purification, and some physical constants. Mikrochemie **21**, 171 (1937).

IV. Biochemie (Mensch und Tier).[1]

Lehmann, H. und *Needham, Dorothy M.* (Biochem. Lab., Cambridge, Engl.): Competition between phosphorylating enzymes in muscle extract. Biochemical Journ. **31**, 329 (1937). U. a. Modifikation der P-Bestimmungsmethode von *Lohmann*.

---

[1] *Durchgesehen werden*: Mikrochem.; Ztschr. physiol. Chem.; Biochem. Ztschr.; Biochemical. Journ.; Bull. Soc. Chim. biol.; Compt. rend Soc. Biologie; Journ. biol. Chemistry; Journ. Lab. clin. Med.; siehe auch unter V und sinngemäß unter I, III, VI, VII.

Lévy, M. und *Mignon, Suzanne* (keine Ortsangabe): La détermination du rapport chlore globulaire/chlore plasmatique. (A propos du travail de MM. *Paisseau, Boegner* et *Vaille*). Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 234 (1937). Polemik.

Löhr, H. und *Wilmanns, H.* (Med. Univ.-Klinik Kiel): Zur Methodik der Mikrojodbestimmung im biologischem Material. Antwort zur Kritik von *Doering*. Biochem. Ztschr. **290**, 275 (1937).

Loubatières, A. (Lab. de physiol. de la Fac. de méd. de Montpellier): Étude d'une technique de dosage du glycogène hépatique et musculaire sur des quantités minimes de tissu. Compt. rend. Soc. Biologie **124**, 699 (1937).

Lustig, B. und *Ernst, T.* (Labor. d. *Pearson*-Stiftung. Wien): Über den Eiweißzucker, Eiweißgehalt und Kohlenhydratindex der Sera und Körperflüssigkeiten verschiedener Tierarten. Biochem. Ztschr. **289**, 365 (1937).

Monnier, P. (Laboratoires de chimie biologique et médicale de la faculté de médecine de Montpellier): Le taux du glutathion dans le foie altéré. Compt. rend. Soc. Biologie **124**, 1138 (1937).

Narasaka, Sh. (Dept. of Biochemistry, Tôhoku Imp. Univ.): Studies in the biochemistry of copper. XIV. Accumulation of copper in the mongolian spot. Jap. Journ. med. Sciences II. Biochemistry, III, 175 (1937).

Ochoa, S. (Instituto de Investigaciones Médicas, Ciudad Universitaria, Madrid und Inst. f. Physiol. am Kaiser Wilhelm-Inst. f. Med. Forschung, Heidelberg): Enzymatische Milchsäurebildung in der Herzmuskulatur. Biochem. Ztschr. **290**, 62 (1937).

Ohlmeyer, P. und *Ochoa, S.* (Heidelberg, Inst. f. Physiologie am Kaiser Wilhelm-Inst. f. med. Forschung): Über die Rolle des Mangans für die Phosphat übertragende Funktion der Cozymase. Naturwiss. **25**, 253 (1937).

Oikawa, Sh. (Dept. of Biochemistry, Tôhoku Imp. Univ.): A method for the determination of oxalic acid in urine. Jap. Journ. med. Sciences II. Biochemistry, III, 211 (1937).

Parnas, J. K. und *Umschweif, B.* (Lemberg, Univ.): Sur le dosage des pentoses dans les nucléotides adényliques. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 325 (1937).

Passmore, R. und *Yudkin, J.* (Dept. of Pathol., Cambridge, Engl.): The effect of carbohydrates and allied substances on urease production by *proteus vulgaris*. Biochemical Journ. **31**, 318 (1937).

Patterson, Jocelyn (Inst. of Pathol., Charing Cross Hospital, London): A simplified blood sugar method based on ferricyanide-indigocarmine titration. Biochemical Journ. **31**, 244 (1937).

Penrose, L. und *Quastel, J. H.* (Biochem. Lab., Cardiff City Mental Hospital, and the Research Dept., Royal Eastern Counties Institution, Ltd., Colchester): Metabolic studies in phenylketonuria. Biochemical Journ. **31**, 266 (1937). Halbmikrobestimmung.

Pistor, H. J. (Chem. Lab. d. Bay. Akad. d. Wiss., München): Eine neue Methode zur kolorimetrischen Bestimmung der Methylenblauentfärbung durch dehydrierende Enzyme. Ztschr. physiol. Chem. **246**, 248 (1937).

Pugh, Caecilia Elisabeth Mary und *Quastel, J. H.* (Biochem. Lab., Cardiff City Mental Hosp.): Micro-determination of ammonia in presence of aliphatic amines. Biochemical Journ. **31**, 282 (1937).

Rapoport, S. (Inst. f. med. Chem. d. Univ., Wien): Über die Bestimmung der Glycerinsäure in freier und veränderter Form. Biochem. Ztschr. **289**, 406 (1937). In zwei darauffolgenden Arbeiten desselben Verfassers (bis S. 419) wird diese Methode angewendet.

Rapoport, S. (Inst. f. med. Chem. d. Univ. Wien): Zur Frage der Phosphorbindung in Phosphorproteinen. Biochem. Ztschr. **289**, 420 (1937).

Sandor, G. (mit Mlle. *A. Marcus*) (Lab. du Prof. *M. A. Macheboeuf* à l'Inst. Pasteur, Paris): Point isoionique des protéïdes du sérum. II. Influence des sels neutres sur le point isoionique. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 555 (1937).

Sarata, U. (Dept. of Biochemistry, Tôhoku Imp. Univ.): Studies in the biochemistry of copper. XV. Further observations on the relation between blood copper and sexual phenomenon. Jap. Journ. med. Sciences II. Biochemistry, III, 179 (1937).

Schlenk, F., Euler, H. v., Heiwinkel, H., Gleim, W. und *Nyström, H.* (Biochem. Inst. d. Univ. Stockholm): Die Einwirkung von Alkali auf Cozymase. Biochem. Ztschr. **247**, 25 (1937).

Schlenk, F. (Stockholm, Biochem. Inst. d. Univ.): Säurehydrolyse der Co-Zymase. Naturwiss. **25**, 270 (1937).

Seevers, M. H. und *Stormont, R. T.* (Univ. of Wisconsin, Madison, Wis.): A micromethod of gas analysis adapted for biological studies. Ind. engin. Chem. Analyt. Ed. **9**, 39 (1937).

Shindo, Ts. (Innere Abt. des Dairen-Hospitals, Dairen, Südmandschurei): Die bisulfitbindende Substanz im Menschenblute bei Beriberi. Ztschr. physiol. Chem. **247**, III (1937).

Sobel, A. E., Yuska, H. und *Cohen, J.* (Div. of Biochemistry and the Pediatric Research Lab., The Jewish Hosp. of Brooklyn, New York): A convenient method of determining small amounts of ammonia and other bases by the use of boric acid. Journ. biol. Chemistry **118**, 443 (1937).

Sperry, W. M. (Chem. Lab., Babies Hosp., and the Dept. of Biological Chem., Coll. of Physicians and Surgeons, Columbia Univ., New York): The determination of cholesterol. Journ. biol. Chemistry **118**, 377 (1937).

Stotz, E. (Dept. of Biological Chem., Harvard Medical School, Boston): The determination of fumaric acid in protein solutions containing succinic acid. Journ. biol. Chemistry **118**, 471 (1937).

Todrick, A. und *Walker, E.* (Dept. of Biochemistry, Oxford, Engl.): Sulphydryl groups in proteins. Biochemical Journ. **31**, 292 (1937). Halbmikroausgangsmaterial; Mikrobestimmung.

Tria, E. (vorgelegt von *S. Visco*): Relazione tra temperatura e attività del fermento glicogenolitico del fegato degli animali pecilotermi. R. Accad. Lincei. Rendic. (6) **24**, 389 (1936). Anwendung einer Glukosebestimmungsmethode.

Turner, W. J. (Wilkinsburg, Penna.): Studies on porphyria. I. Observations on the fox-squirrel, *Sciurus niger*. Journ. biol. Chemistry **118**, 519 (1937).

Umschweif, B. und *Gibaylo, K.* (Med.-chem. Inst. d. Univ. Lemberg): Kommt Pyrophosphat im Muskel und in anderen Geweben vor? Ztsch. physiol. Chem. **246**, 163 (1937). Ausgangsmaterial in Makro-, nachzuweisender Stoff in Mikromengen.

Vestin, R. und *Euler, H. v.* (Biochem. Inst. d. Univ. Stockholm): Versuche über die Einwirkung von Alkali auf Cozymase. Ztschr. physiol. Chem. **247**, 43 (1937).

Yosikawa, H. (Dept. of Biochemistry, Tôhoku Imp. Univ.): Studies in the metabolism of copper. XVI. Copper in black and white hairs of the aged people. Jap. Journ. med. Sciences II. Biochemistry, III, 195 (1937).

Weil-Malherbe, H. (Cancer Res. Lab., North of England Council of the British Empire Cancer Campaign, Royal Victoria Infirmary, Newcastle-upon-Tyne): Studies on brain metabolism. II. Formation of succinic acid. Biochemical Journ. **31**, 299 (1937).

Westerbrink, H. G. K. und *Polak, J. J.* (Oxford und Amsterdam): Some experiments on the catatorulin-effect. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 315 (1937).

Winter, L. B. (Dept. of Physiology, Univ. of Sheffield): The breakdown of glycogen by the glycogenase of heart muscle. Biochemical Journ. **31**, 236 (1937). Halbmikropräp. und mikroanalytisch.

V. Medizinisch-chemische Methoden.[1]

Lang, K. Stabsarzt Dr. phil., Dr. med. habil. (Physiol.-chem. Lab. der Militärärztl. Akad., Berlin): Eine Verbesserung der Methodik der Chloridbestimmung im Blut. Biochem. Ztschr. **290**, 289 (1937).

Lange, Dr. *C.* (Berlin): Acetone determinations by an acute and simple diaphanometric method. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 537 (1937). In 100 ccm Harn, 10 ccm Blut.

Lasnitzki, A. (Biochem. Lab. d. Krebsforschungsinst., Univ. Berlin): Manometric studies on the effect of tissue extract upon calcium precipitation. Biochemical Journ. **31**, 706 (1937).

Lorant, St. (I. med. Klinik der Dtsch. Univ., Prag): Über eine Mikromethode zur Bestimmung des Schwefels im Blute. Biochem. Ztschr. **289**, 425 (1937).

---

[1] *Durchgesehen werden*: Wien. klin. Wchschr.; Wien. med. Wchschr.; Klin. Wchschr.; Münch. med. Wchschr.; Dtsch. med. Wchschr.; alle unter IV angeführten Zeitschriften; siehe auch sinngemäß unter VI, VII, VIII, IX.

Lund, H. und *Lieck, H.* (Hyg. Inst. u. Budde-Labor. d. Univ., Kopenhagen): Quantitative Bestimmung der Ascorbinsäure im Blutserum. Klin. Wchschr. **16**, 555 (1937).

Lustig, B. (Lab. der Pearson-Stiftung, Wien IX.): Zur Biochemie des Carcinoms. (Zugleich Bemerkung zur Abhandlung von *A. Christiani*: Mikrochemische und mikrobiologische Probleme der Krebsforschung, Wien. Klin. Wchschr. 1937, Nr. 8). Wien. klin. Wchschr. **50**, 598 (1937).

Murer, H. K. (Washington Agricultural Experiment Station, Pullman, Wash.): Determining calcium in blood serum. Ind. engin. Chem. Analyt. Ed. **9**, 27 (1937).

Osterberg, A. E. Ph. D. (Rochester, Minn.): The new *van den Bergh* reaction for the determination of serum bilirubin utilizing the photelometer. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 729 (1937).

Pérez-Castro, E. (Madrid, Pathol. Inst. des Horst Wessel-Krankenhauses im Friedrichshain der Stadt Berlin): Die klinischen, chemischen und morphologischen Folgen des Kochsalzmangels im Blut. Dtsch. med. Wchschr. **63**, 743 (1937). Enthält eine Kritik der Chloruntersuchung im Blut, Plasma usw.

Rappaport, F. und *Engelberg, H.* (Inst. f. allg. u. exp. Pathol., Univ. Wien): Vereinfachte Gesamtcholesterinbestimmung im Blute. Klin. Wchschr. **16**, 610 (1937).

Raszeja, Mme. *S.* (Lab. de Chim. physiol. de la Fac. de Méd. de l'Univ. de Poznań, Pologne): Sur la présence et la répartition du sodium entre les hématies et le plasma du sang humain et de certains animaux. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 593 (1937).

Roller, Dr. *M.* (Sophienspital, Wien): Über eine Farbreaktion der Ascorbinsäure. — Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von *S. Dietrich* und *G. Hundhausen* in Klin. Wchschr. **16**, 222 (1937).

Schlegel, K.-A. (Med. Univ.-Klinik, Leipzig): Beiträge zum Blutfarbstoffwechsel der Anaemia perniciosa. Klin. Wchschr. **16**, 382 (1937).

Scholl, Dr. *Fr.* und *Scholz*, Dr. *H.* (III. med. Abt. des Allg. Krankenhauses, Wien): Über eine klinisch anwendbare Methode zur Messung der Wasserstoffionenkonzentration im Vollblut. I. Mitt. Angabe der Methodik und Untersuchung von Gesunden. Wien. klin. Wchschr. **50**, 680 (1937).

Scott, J. E. und *West, E. S.* (Univ. of Oregon Med. School, Portland, Ore.): A simplified micro-*Kjeldahl* apparatus. Ind. engin. Chem. Analyt. Ed. **9**, 50 (1937).

Seuberling, O. (Neurolog. Abt. der Med. u. Nervenklinik der Univ. Würzburg): Eiweißuntersuchung im Liquor cerebrospinalis mit dem Polarographen. Klin. Wchschr. **16**, 644 (1937).

Starlinger, F. und *Scholl, R.* (I. chir. Univ. Klinik, Wien): Verkehrsunfall und Alkohol. Wien. klin. Wchschr. **50**, 247 (1937).

Strauß, Margaret B. (Chem. Division, Dept. of Med., The Johns Hopkins Hosp. and the Johns Hopkins Univ., Baltimore): The use of thorium nitrate in the rapid ashing of serum and urine. I. Adapted for subsequent potassium determinations. Journ. biol. Chemistry **118**, 331 (1937).

Thelen, H. (II. med. Klinik d. Deutschen Univ., Prag): Über den Calciumgehalt des Blutplasmas und Serums. Ztschr. physiol. Chem. **246**, 194 (1937).

Teufl, R. (Wien): Neue Methoden der Harn- und Serumuntersuchung am Krankenbette und in der Sprechstunde mit einfachen Mitteln. Wien. klin. Wchschr. **50**, 571 (1937).

Tropp, C. (Med. u. Nervenklinik der Univ., Würzburg): Die Polarographie im Dienste der Medizin. Klin. Wchschr. **16**, 374 (1937). Übersicht.

Truszkowski, R. und *Zwemer, R. L.* (Dept. of Anatomy, Coll. of Physicians and Surgeons, Columbia Univ., New York): Determination of blood potassium. Biochemical Journ. **31**, 229 (1937).

Urbach, E., Depisch, F. und *Sicher, Grete* (Univ.-Klinik f. Syphilidologie und Dermatologie und Allerg.-Dermatol. Abt. d. Krankenhauses der Wiener Kaufmannschaft): Zum Problem des isolierten hohen Hautzuckers bzw. Hautdiabetes. Klin. Wchschr. **16**, 452 (1937).

Vonkennel[1] und *Kimmig*[1] (Dermatol. Abt. des Krankenhauses München-Schwabing): Arsenbestimmung im Liquor nach Verabreichung fünfwertiger Arsenpräparate. Klin. Wchschr. **16**, 603 (1937).

VI. Pharmazie, Toxikologie, forensische Chemie; verwandte Gebiete.[2]

Mohler, H. (Chem. Lab. der Stadt Zürich): Chemische Kampfstoffe IV. Lichtabsorption von *β-β'*-Dichlor-diäthyl-sulfid im kurzwelligen Ultraviolett. Helv. chim. Acta **20**, 287 (1937).

Otten, F. G. (Utrecht, Labor. der C. A. V. „De Onderlinge Pharmaceut. Groothandel"): De schatting van het alkaloidengehalte in *Secale cornutum*. Pharmac. Weekbl. **74**, 509 (1937).

Rojahn, C. A. und Mitarbeiter. (Inst. f. Pharmazie und Nahrungsmittelchemie an der Univ. Halle): Über die Tropfencapillaranalyse, eine neue Methode zur Identifizierung von pharmazeutischen Drogen. Pharmaz. Zentralhalle **78**, 81 (1937).

Rosenthaler, L. (Bern): Kleine mikrochemische Beiträge XIV. Mikrochemie **21**, 215 (1937).

Schulek, E. und *Boldizsár, J.* (Chem. Abt. des Königl. ungar. hygien. Inst., Budapest): Das p-Amino-benzolsulfamid und seine quantitative Bestimmung. Ztschr. analyt. Chem. **108**, 396 (1937).

Schulek, E. und *Clauder, O.* (Chem. Abt. des Königl. ungar. hygien. Inst., Budapest): Beiträge zur bromatometrischen Bestimmung des o-Oxychinolins. Bestimmung des o-Oxychinolins in Arzneizubereitungen. Ztschr. analyt. Chem. **108**, 385 (1937). Für Halbmikromengen.

Schürhoff, P. N. und *Hartwich, K.* (keine Ortsangabe): Pharmakognostische Untersuchungen über *Matricaria discoidea DC.* Arch. Pharmaz. **275**, 256 (1937). Enthält Angaben über Mikrokrystallfällungen und histochemische Reaktionen.

---

[1] Vornamen fehlen.

[2] *Durchgesehen werden*: Arch. Pharmaz.; Pharmaz. Zentralhalle; Pharmac Weekbl.; außerdem sinngemäß unter I, II, IV, VI, VII.

Schulek, E. und *Szlatinay, L.* (Chem. Abt. des Kön. ung. staatl. Hyg. Inst., Budapest): Über die Bestimmung des Arsens und des gesamten und des abdestillierbaren (Sulfoxylat)-Schwefels zwecks Kontrolle der Arsenobenzolpräparate vom Neosalvarsantypus. Arch. Pharmaz. **275**, 268 (1937). Enthält eine kurze mikrochemische Angabe.

Specht, Dr. habil. *W.* (Univ. Anstalt f. gerichtl. Med. u. naturw. Kriminalstatistik, Jena): Die Chemiluminiscenz des Hämins, ein Hilfsmittel zur Auffindung und Erkennung forensisch wichtiger Blutspuren. Angew. Chem. **50**, 155 (1937).

Szühlender, K. (König. Ung. Heilpflanzenversuchsstation, Budapest): Vergleichende Untersuchungen über Reifezustand, Ölgehalt und Säuregehalt des Öles der von *einer* Pflanze stammenden Ricinus-Samen. (Ein Beitrag zu den Problemen des ungarischen Rizinusanbaus II.) Arch. Pharmaz. **275**, 275 (1937).

Uhl, Dr.-Ing. *K.* (Hauptlab. d. Chem. Werke vorm. H. & E. Albert, Wiesbaden-Biebrich): Über die Handhabung des *Gutzeit*schen Arsennachweises als quantitative Methode zur Reihenuntersuchung. Angew. Chem. **50**, 164 (1937).

Wait, R. (Analyt. Lab. der Pharmazieverwaltung, Riga): Nachweis der Vitamine A, C und D. Pharmaz. Zentralhalle **78**, 237 (1937). Zum Teil histochemisch.

VII. Pflanzenphysiologische Chemie; Agrikulturchemie; Nahrungsmittelchemie.[1]

Lalin, Th. und *Göthlin, G.* (Physiol. Inst. d. Univ. Upsala): Vergleichende titrimetrische Untersuchungen über den Gehalt an Ascorbinsäure (Vitamin C) bei neugeernteten und vom vorigen Jahre her aufbewahrten Kartoffeln. Ztschr. Unters. Lebensmittel **73**, 45 (1937).

Lundegårdh, H. (Pflanzenphysiol. Inst. Ultuna, Upsala): Untersuchungen über die Anionenatmung. Biochem. Ztschr. **290**, 104 (1937).

Mohler, H. und *Hämmerle, W.* (Chem. Lab. der Stadt Zürich): Über Kirschwasser. IV. Konstitutionelle und analytische Eigenschaften des Kirschwasserbuketts. Ztschr. Unters. Lebensmittel **72**, 504 1936).

Pfaff, Dr. *C.* und *Pfitzer*, Dr. *G.* (Landwirtschaftl. Versuchsstation Limburgerhof): Über den Einfluß der Ernährung auf den Carotin- und Ascorbinsäuregehalt verschiedener Gemüse- und Futterpflanzen. Angew. Chem. **50**, 179 (1937).

Prát, S. und *Glasnerova, E.* (Lab. de physiol. végétale de l'Univ. Charles IV à Prague, Inst. de biol. océanographique de Split): La spécificité de structure des incrustations des algues marines. Compt. rend Soc. Biol. **124**, 1125 (1937). Qualitative Untersuchungen mit dem Reagens von *Feigl* und *Leitmeier*.

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Mikrochem.; Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst.; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; Ztschr. Unters. Lebensmittel; Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene; siehe auch sinngemäß in den Abschnitten III, IV.

Quetel, R. (vorgelegt von *M. Molliard*): Évolution de diverses formes de phosphore chez le Muguet forcé. Compt. rend. Acad. Sciences **204**, 885 (1937).

Sarata, U. (Dept. of Biochemistry, Tôhoku Imp. Univ., Sendai, Japan): Studies in the biochemistry of copper. XVII. Copper and pigmentation of leaves and flowers. Jap. Journ. of med. Sciences II. Biochemistry, III, 197 (1937).

Sarata, U. (ebenda): Dasselbe. XVIII. Variations in copper content of the assimilative and reproductive organs during the development in plants. Jap. Journ. of med. Sciences II. Biochemistry, III, 207 (1937).

Spies, J. R. (Bureau of Entomology and Plant Quarantine, U. S. Dept. of Agriculture, College Park, Md.): Determination of small quantities of nicotine by a silicotungstic acid micromethod. Ind. engin. Chem. Analyt. Ed. **9**, 46 (1937).

Stadler, P. und *Wagner, K.* (Chem. Unters.-Amt der Stadt Pforzheim): Über den Nachweis von Äthylvanillin (Bourbonal). Ztschr. analyt. Chem. **108**, 161 (1937). Enthält Mikrokrystallfällungen.

Strepkov, S. M. (Univ. Samarkand, USSR): Eine Mikrobestimmung der Hexosane. Biochem. Ztschr. **289**, 295 (1937).

Thomae, Dr. *E.* (Chem. Unters.-Amt d. Stadt Stuttgart): Zur Jodbestimmung in der Lebensmittelchemie. Angew. Chem. **50**, 250 (1937).

Tinbergen-van der Vloodt, J. C. (Delft, Lab. voor Technische Botanie der T. H.): Over de roode kleurstof, die optredt in suikerriet bij serehziekte. Chem. Weekbl. **34**, 254 (1937).

Wieland, H., Pasedach, H. und *Ballauf, A.* (Chem. Lab. der Bay. Akad. Wiss., München): Über die Nebensterine der Hefe IV. Kryptosterin. Ann. Chem. **529**, 68 (1937). Mikropräparative Angaben.

VIII. Angewandte Chemie (technische Chemie, Mineralchemie usw.).[1]

van Liempt, J. A. M. und *van Wijk, W.* (Eindhoven, Holland, Phys.-Chem. Lab. der N. V. Philips Gloeilampenfabrieken): Die Mikrogasanalyse von Argon-Stickstoffmischungen. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **56**, 310 (1937).

Lurie, J. J. und *Troitzkaya, M. J.* (Inst. of Non-Ferrous Metals, Moscow): On colorimetric determination of cobalt in metallic nickel. Mikrochemie **22**, 101 (1937).

Milbauer, J. (Abt. f. Anorg. Chem. Technol., Čech. Techn. Hochsch., Prag): The minimum amount of catalysts which give a maximum effect in concentrated sulphuric acid. Collection Trav. Chim. Tchécosl. **8**, 543 (1937). Zum Teil im Mikrobereich.

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Mikrochem.; Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; Journ. Soc. Chem. Ind. Japan; siehe auch sinngemäß in allen bisher angeführten Abschnitten (ausgenommen V, VI) und Abschnitt IX.

Newington, F. H. und *Lawrence, C. D.* (Dept. of the Admiralty Chemist, H. M. Dockyard, Portsmouth): Spectrographic analysis of paint. Analyst **62**, 32 (1937).

Roßmann, Dr.-Ing. habil. *E.* (Leiter des Institutes f. Anstrichforschung der T. H. Berlin): Zur Bestimmung der Zahl der Doppelbindungen bei Ölen und Harzen. Angew. Chem. **50**, 187 (1937).

IX. Apparative Behelfe.[1]

Meunier, P. (Lab. de Chim. biol. de la Fac. des Sciences et de l'Inst. *Pasteur*, Paris): Un électrophotomètre à cellules à couches d'arrêt destiné à la colorimétrie et à l'opacimétrie pratiques. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 113 (1937).

Rollier, M. A. (Mailand, Ist. di Chim. Generale del. R. Politecnico): Preparazione di una sorgente di polonio puro adatta all'analisi strutturistica per diffrazione di raggi elettronici. Gazz. chim. Ital. **66**, 797, (1937).

Saunié, Ch. (Lab. de Chim. de l'Inst. du Cancer, Fac. de Méd., Paris): Note de laboratoire; chromatographie sous pression. Bull. Soc. chim. France (5) **4**, 580 (1937).

Stott, V., B. A., F. Inst. P. (National Physical Lab., Teddington, Middlesex, England): Verification of centrifuge tubes used for the determination of visible dirt in milk. Analyst **62**, 280 (1937).

Strepkov, S. M. (Univ. Samarkand, USSR): Apparat zur Extraktion der Kohlehydrate bei der Mikroanalyse von Pflanzenstoffen. Ztschr. analyt. Chem. **108**, 406 (1937).

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. engin. Chem. Analyt. Ed.; Journ. Lab. clin. Med.; siehe auch sinngemäß in allen angeführten Abschnitten.

Besprechungen.

Die chromatographische Adsorptionsmethode. Grundlagen, Methodik, Anwendungen. Von Dr. *L. Zechmeister* und Dr. *L. v. Cholnoky*. Mit 45 Abb., XI, 231 S. Wien: Julius Springer. 1937. RM 14,40.

Auf knapp 200 Seiten hat einer der erfahrensten Förderer der an sich schon länger bekannten, aber erst in letzter Zeit richtig gewürdigten *Tswett*schen Adsorptionsanalyse, *L. Zechmeister*, im Verein mit seinem langjährigen Mitarbeiter, *L. v. Cholnoky*, ein Buch geschaffen, das ein lebendiges Bild von der weiten Anwendbarkeit der neuen Methode gibt. In präziser, nirgends beschönigender und doch von berechtigtem Optimismus erfüllter Darstellung geben die Autoren zunächst einen Überblick über die vielfältige Verwendungsmöglichkeit des Verfahrens, wie Prüfung eines Stoffes auf Einheitlichkeit, Feststellung der Identität bzw. Nichtidentität zweier Stoffe durch das Misch-Chromatogramm, Anreicherung eines in sehr großer Verdünnung vorliegenden Naturproduktes, Zerlegung eines Gemisches nebst Nachweis, Bestimmung und Isolierung der Komponente u. a.; sie gehen ferner auf den sehr spezifischen Zusammenhang zwischen Konstitution und chromatographischem Verhalten ein, unterrichten den Leser kurz aber vollständig über Geschichte und theoretische Grundlagen der Chromatographie und besprechen dann eingehender die Methodik. Hier zeigen die Verfasser eine ausgezeichnete Fähigkeit, alles, was dem chromatographisch Unerfahrenen interessant ist, aber auch, was der Eingearbeitete nachzuschlagen wünscht, leicht verständlich darzustellen, sodaß man bei der Lektüre dieses Abschnittes das lebhafte Verlangen fühlt, diese leistungsfähige und auch für die Mikrochemie bedeutungsvolle Methode selbst zu versuchen; es kann nicht gezweifelt werden, daß jedermann durch das Studium dieses Kapitels zu erfolgreichem chromatographischem Arbeiten angeleitet wird. *Zechmeister* hat hier bewußt große Vollständigkeit angestrebt; auch die farblosen Verbindungen, für die ursprünglich die Methode, wie schon der Name sagt, nicht gedacht war, sind recht eingehend behandelt. An diesen allgemeinen Teil schließt sich eine reiche, alle bisher untersuchten Körperklassen umfassende Auswahl von gut ausgearbeiteten und sorgfältig beschriebenen speziellen Vorschriften an, die den durch den allgemeinen Teil geweckten Wunsch, Einzelheiten über diesen jüngsten bedeutenden Fortschritt in der Zerlegung von Gemischen zu erfahren, voll zu befriedigen vermögen. Bezüglich der schönen Ausstattung des Buches wären noch die zahlreichen Abbildungen, insbesonders die Photographien von Chromatogrammen, zu erwähnen, die den Text wirksam unterstützen.

Ein ausgezeichnetes Werk aus berufener Feder, das niemand ohne großen Nutzen aus der Hand legt und das sicher der Ausbreitung der Chromatographie besonders dienlich sein wird. *E. Späth*-Wien

Autorenverzeichnis.

Abel, E. und *F. Fabian.* Zur Mikrotitration nach K. Schwarz und über eine einfache Mikro-Druckpipette. S. 43.

Abrahamczik, E. und *F. Blümel.* Maßanalytische Mikrobestimmung von $^1/_{100}$ normalen Sulfatlösungen mit Natriumrhodizonat als Indikator. S. 354.

Ajtai, M., s. *Szebellédy, L.* S. 255.

American Chemical Society. (Sitzungsbericht). S. 249.

Anger, V., s. *Feigl, F.* S. 138.

Bakken, Ruth, s. *Gleditsch, Ellen.* S. 83.

Barrenscheen, H. K. Ein Apparat zur Extraktion kleiner Mengen Flüssigkeit. S. 318.

Berg, Richard und *E. S. Fahrenkamp.* Neue Mikrobestimmung des Thalliums durch potentiometrische Titration unter Verwendung des „Thionalids". (I. Mitteilung.) S. 64.

Bertrand, Gabriel et *L. de Saint-Rat.* Sur une nouvelle réaction colorée du cuivre et de l'urobiline. S. 5.

Blix, Gunnar. Mikrobestimmung von Glycerin in Fett und Phosphatiden. S. 75.

Blümel, F., s. *Abrahamczik, E.* S. 354.

Briscoe, H. V. A. and *Janet W. Matthews.* Investigation of Dangerous Dusts, Methods for the Collection of Dust Samples for Analysis. S. 266.

Caley, Earle R. and *Jose M. Ferrer*, Jr. Detection and Estimation of Minute Amounts of Fluorine by Means of the Etching Test. S. 160.

Cholnoky, L. v., s. *Zechmeister, L.* S. 379.

Christiani, A., Frh. v. und *M. Pailer.* Über die Spaltung von Sterindigitoniden und anderer Molekülverbindungen im Hochvakuum. S. 26.

Cimerman, Ch., s. *Wenger, P.* S. 51.

Demant, V., s. *Feigl, F.* S. 132, 134, 322.

Dworzak, R. und *A. Friedrich-Liebenberg.* Über die Summenbestimmung der Alkalien und die mikrogravimetrische Bestimmung des Natriums als Natrium-Magnesium-Uranylacetat (mit einem Beitrag zur Mikroanalyse von Mineralwässern). Summenbestimmung der Alkalien. Die mikrogravimetrische Bestimmung des Natriums als Natrium-Magnesium-Uranylacetat. S. 168.

Engelder, C. J. Semi-Micro Qualitative Analysis (Besprechung). S. 317.

Fabian, F., s. *Abel, E.* S. 43.

Fahrenkamp, E. S., s. *Berg, Richard.* S. 64.

Feigl, F., Mikrochemische Nachweise organischer Verbindungen mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Nachweis von Sulfo- und Sulfinsäuren sowie von Sulfonen. Nachweis von Hydroxylamin und Oximgruppen. Nachweis von Arylhydrazinen sowie von Arylhydrazonen und Osazonen. Nachweis von Glycerin. Nachweis von aliphatischen sekundären Aminen. S. 127.

Feigl, F. und *V. Demant.* Beitrag zum mikrochemischen Nachweis von Selen. S. 322.

Ferrer, Jose M., Jr., s. *Caley, Earle R.* S. 160.

Fischer, Hellmuth und *G. Leopoldi.* Quantitative Bestimmung kleiner Mengen Cadmium mit Dithizon. S. 30.

Frehden, O. und *L. Goldschmidt.* Die Anwendung der Tüpfelanalyse zur Untersuchung von Heilmitteln. (II. Mitteilung.) Über einige neue

Nachweise von Aminen, unter besonderer Berücksichtigung von p-Phenylendiamin sowie eine neue Reaktion auf Eiweißkörper. S. 338.
Frehden, O., s. *Feigl, F.* S. 137.
Frehden, O., s. *Wasicky, R.* S. 55.
Friedrich-Liebenberg, A., s. *Dworzak, R.* S. 168.
Gleditsch, Ellen and *Ruth Bakken.* The Determination of UO_2 and UO_3 in different Layers of a single Crystal of Uraninite. S. 83.
Goldschmidt, L., s. *Frehden, O.* S. 338.
Groß, Ph., H. Steiner und *F. Krauss.* Eine Mikromethode zur Messung der Zerfallsgeschwindigkeit des Diazoessigesters. S. 87.
Haas, P. Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes. S. 106, 231, 300, 366.
Halla, F. und *F. Ritter.* Notiz zum mikrochemischen Halogennachweis. S. 365.
Haitinger, M. Die Thalleiochinreaktion im ultravioletten Licht, ein Beitrag zur Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie. S. 1.
Hecht, F. Über die mikroanalytische Bestimmung des Wassers in anorganischen Substanzen. (I. Teil.) S. 194.
Hecht, F. Beitrag zur Anwendung der Filterbecher in der quantitativen Mikroanalyse. S. 284.
Hohn, H. Chemische Analysen mit dem Polarographen. (Besprechung.) S. 121.
Internationale Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien. (Mitteilung.) S. 253.
Jirkovský, R. Gediegenheitsprüfung in der Dokimastik mittels Tüpfelreaktionen. S. 287.
Jónás, J., s. *Szebellédy, L.* S. 46.
Kolthoff, I. M. und *E. B. Sandell.* Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. (Besprechung.) S. 122.
Kolthoff, I. M., s. *Sandell, E. B.* S. 9.
Komarowsky, A. S. und *N. S. Poluektoff.* Über eine Farbreaktion auf Molybdän mit α-α'-Dipyridyl. S. 264.
Kondo, Yoshio. Beiträge zur mikrochemischen Materialprüfung. Feststellung des Alkaligehaltes von Papierasche. Prüfung des Alkaligehaltes von Kohlenasche. Prüfung der Überalkalisierung von Seifen. Untersuchung der Alkaliabgabe von Glas. Beurteilung der Wasserhärte. S. 154.
Koppel, I. (Herausgeber). Chemiker-Taschenbuch. (Besprechung.) S. 120.
Krauss, F., s. *Groß, Ph.* S. 87.
Krumholz, P. Beiträge zur objektiven Mikrophotometrie. S. 205.
Lenzer, A., s. *Feigl, F.* S. 129.
Leopoldi, G., s. *Fischer, Hellmuth.* S. 30.
Madis, W., s. *Szebellédy, L.* S. 226.
Martini, A. Über hochempfindliche und spezifische mikrochemische Reaktionen des Sparteins mit Kobalt- und Eisensalzen. S. 164.
Matthews, Janet W., s. *Briscoe, H. V. A.* S. 266.
Microchemical Club (Great Britain). (Sitzungsbericht.) S. 124, 252.
Nieuwenburg, C. J. van. On the Volumetric Determination of small Amounts of Water by means of Cinnamoyl Chloride. S. 71.
Nosaka, Kadzue. Über einige mikrochemische Reaktionen zum Nachweis von Blut- und Harnbestandteilen. Nachweis von Blut im Harn. Nachweis von Tyrosin in Harn und Serum. Nachweis von Leucin in Harn und Serum. S. 78.
Norberg, B. Mikrobestimmung von Kalium. S. 212.
Österreichische Mikrochemische Gesellschaft. (Sitzungsberichte usw.) S. 123, 251.
Pailer, M., s. *Christiani, A., Frh. v.* S. 26.
Poluektoff, N. S., s. *Komarowsky, A. S.* S. 264.
Rappaport, F. und *J. Reifer.* Einige neue Enteiweißungsmethoden. S. 220.
Rappaport, F., I. Reifer und *H. Weinmann.* Über die Verwendung von Perjodat zur maßanalytischen Bestimmung von mehrwertigen Alko-

holen neben reduzierenden Aldosen (Monosacchariden), mit Berücksichtigung der Bestimmung von Perjodat und Jodat nebeneinander. (I. Mitteilung.) S. 290.

Reifer, I., s. *Rappaport, F.* S. 220, 290.

Ritter, F., s. *Halla, F.* S. 365.

Saint-Rat, L. de, s. *Bertrand, Gabriel.* S. 5.

Sandell, E. B. and *I. M. Kolthoff.* Micro Determination of Iodine by a Catalytic Method. S. 9.

Sandell, E. B., s. *Kolthoff, I. M.* S. 122.

Societas Microchemica Č.S.R. (Sitzungsberichte.) S. 252, 313.

Steiner, H., s. *Groß, Ph.* S. 87.

Storfer, E. Ein neuer Thioharnstoffnachweis. S. 260.

Szebellédy, L. und *M. Ajtai.* Mikromaßanalytische Nitratbestimmung. S. 255.

Szebellédy, L. und *J. Jónás.* Nachweis von Molybdänsäure durch eine Fluoreszenzreaktion. S. 46.

Szebellédy, L. und *W. Madis.* Osmiumsäure als Redoxindikator bei der maßanalytischen Bestimmung von Arsenit mit Kaliumbromat. S. 226.

Tauber, Henry. Enzyme Chemistry. (Besprechung.) S. 317.

Tschanun, G., s. *Wenger, P.* S. 51.

Viditz, F. v. Über eine neue Mikroacetylbestimmg. Allgemeine Grundlagen mit einem Beitrag zur Titration schwacher Säuren. S. 326.

Wasicky, R. und *O. Frehden.* Die Anwendung der Tüpfelanalyse zur Untersuchung von Heilmitteln. (I. Mitteilung.) Aldehyd- und Aminreaktionen zur Kennzeichnung ätherischer Öle. Mikronachweis von Aldehyden durch Bildung farbiger Schiff'scher Basen. Mikronachweis von Aminen, Anthranilsäure und Derivaten mit Furfurol. Die Dianisidinreaktion mit einigen ätherischen Ölen. S. 55.

Weinmann, H., s. *Rappaport, F.* S. 290.

Wenger, P., Ch. Cimerman et *G. Tschanun.* Microdosage électrolytique du zinc et son application au laiton. S. 51.

Willheim, R. Leistungen der Mikrochemie im Rahmen der Krebsforschung. (Sammelreferat.) S. 92.

Zechmeister, L. und *L. v. Cholnoky.* Die chromatographische Adsorptionsmethode. (Besprechung.) S. 379.

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Julius Springer, Wien I, Schottengasse 4. — Verantwortliche Schriftleiter: Prof. Dr. *Fritz Feigl*, Wien IX, Währingerstr. 38 und Prof. Dr. *Richard Wasicky*, Wien IX, Währingerstr. 25. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52